Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

166. BAND, 4. HEFT
MIT 13 ABBILDUNGEN IM TEXT
(ABGESCHLOSSEN AM 11. MÄRZ 1959)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1959

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie" erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 166 **Inhaltsverzeichnis** Heft 4

Originalabhandlungen

Seite

Ziegler, M., und H. Winkler, Der Nachweis des Cadmiums durch selektive Papierchromatographie 241

Hahn, F. L., Schnellbestimmung von Carbonaten. Mit 1 Textabbildung 243

Diemair, W., und K. Franzen, Zur Analytik der Sorbinsäure. I. Teil. Mit 3 Textabbildungen 246

Ehrlich, P., und Th. Keil, Kieselsäurebestimmung durch Destillation von H_2SiF_6 in einer Silberapparatur. Mit 3 Textabbildungen 254

Kohlschütter, H. W., H. Getrost, G. Hofmann und H. H. Stamm, Zur Anwendung von Trennsäulen in der analytischen Chemie. Mit 5 Textabbildungen 262

Schmidt, M., und G. Talsky, Jodometrische und colorimetrische Bestimmung von Sulfanen, elementarem Schwefel und Sulfan-Schwefelgemischen. Über Säuren des Schwefels. XVI. Mit 1 Textabbildung 274

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen

Der Nachweis des Cadmiums durch selektive Papierchromatographie

Von

MAX ZIEGLER und HORST WINKLER

(Eingegangen am 15. Oktober 1958)

Die Aufstellung des Papierchromatogramms einer Gruppe von Metallionen erfordert insbesondere dann lange Laufzeiten, wenn zur Identifizierung eines der Ionen auf dem Papier nicht genügend spezifische Reagentien zur Verfügung stehen. Bei verhältnismäßig kurzen Laufzeiten treten in diesem Fall leicht Zonenüberlappungen auf, die die Erkennung einzelner Ionen erschweren oder bei Anwesenheit größerer Mengen an störenden Ionen unmöglich machen.

Zur Vermeidung dieser Störungen ist es möglich, einen Teil der Ionen durch Reagentien, die man dem Laufmittel zusetzt, auf dem Papier am Startpunkt des Chromatogramms zu fixieren. Dadurch wird das Auswaschen des so erhaltenen Niederschlags auf dem Papier durch das gesamte Laufmittel des Chromatogramms erreicht, wodurch neben der erstrebten Spezifitätssteigerung eine Verkürzung der Laufzeit erzielt wird. Ferner wird es möglich, unter Änderung des Laufmittels aus dem Niederschlag am Startpunkt einzelne Ionen zu lösen und gesondert zu chromatographieren, ohne den gesamten Niederschlag zu eluieren.

Der Gesichtspunkt einer selektiven Fixierung wurde in der Schwefelwasserstoffgruppe im Hinblick auf den Nachweis des Cadmiums durchgeführt. Als Fremdionen wurden Cu^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+} und Hg^{2+} gewählt, die neben Cd^{2+} in einer Lösung der in Ammoniumsulfid unlöslichen Sulfide vorliegen. Als Laufmittel dient mit Salzsäure und Schwefelwasserstoff gesättigtes Butanol (Bereitung siehe unten), durch das die genannten Ionen außer Cd^{2+} am Startpunkt fixiert werden.

Die Durchführung des Cadmiumnachweises

Auf einem Streifen Papier (Whatman I) von 2 cm Breite wird 4 cm von einem Ende entfernt die Probelösung mit einer Pipette in einer möglichst schmalen Zone unter wiederholtem Trocknen aufgetragen. Man befestigt nach dem Trocknen der Zone mit Heißluft und etwa 20 min langem Liegen an der Luft das andere Ende des Papierstreifens in einem aufgeschlitzten Kork, gegebenenfalls unter Zusammendrücken mit einem Gummiband. Der Streifen wird dann in ein Reagensglas (20 cm Höhe, 2,5 cm Durchmesser) eingesenkt, das eine etwa 3,5 cm hohe Schicht Laufmittel enthält. Die Laufzeit richtet sich nach der Menge der vorhandenen Fremdionen, da die Sulfide das Durchtreten des Laufmittels verlangsamen. Bei etwa 1000fachem Überschuß an Fremdionen ist in 1 Std ein hinreichend großes Chromatogramm erzielbar. Nach erfolgtem Trocknen des Papierstreifens besprüht man mit

Ammoniumsulfidlösung. Das hellgelbe Cadmiumsulfid tritt als scharf begrenzte Zone ($R_f = 0{,}76$) auf und kann feucht oder trocken beurteilt werden.

Reagentien. *1. Laufmittel.* n-Butanol wird mit $^1/_3$ des Volumens 3 n Salzsäure durchgeschüttelt. Nach erfolgter Phasentrennung separiert man die Butanolzone. Die Sättigung mit H_2S erfolgt in den zur Chromatographie benutzten Reagensgläsern durch Einleiten des Gases. Das Laufmittel ist nur einmal benutzbar, und soll nicht länger als 3 Std bis zum Ansatz des Versuchs stehen. Nach Beendigung des Versuchs ist das benutzte Laufmittel alsbald zu verwerfen, da sich unangenehme mercaptanartige Gerüche entwickeln.

2. Sprühmittel. Eine konzentrierte Lösung von $(NH_4)_2S$ wird mit Wasser im Verhältnis 1:5 verdünnt. Man kann die Lösung über einem Anionenaustauscher, z. B. Dowex-I (basisch), aufbewahren. Durch diesen wird infolge von Luftoxydation entstehendes Polysulfid, das durch seine Eigenfärbung stört, selektiv quantitativ sorbiert*. Gelbe Schwefelammoniumlösung kann durch Schütteln mit Anionenaustauschern leicht entfärbt werden.

Nachweisempfindlichkeit

Die Nachweisempfindlichkeit beträgt 5 μg Cd^{2+} neben 10 mg Cu^{2+} oder Pb^{2+} oder Bi^{3+} bzw. 0,5 mg Hg^{2+}. Die genannte Menge Cadmium ist erkennbar neben einer Mischung von je 0,5 mg der genannten 4 Fremdionen.

Hieraus ergibt sich eine einfache Nachweismöglichkeit des Cadmiums neben Kupfer auch im Labor, welches nicht für Papierchromatographie eingerichtet ist. Der durch die Bildung von Flaveanwasserstoff gestörte Nachweis mit Schwefelwasserstoff in cyanidhaltiger Lösung kann ersetzt werden, zumal Chemikalien höchster Giftigkeit in manchen Laboratorien unangebracht erscheinen.

Es sind Versuche im Gange, die oben genannten Spezifitäten durch verschiedene Maßnahmen zu erhöhen, z. B. durch den Gebrauch von Chromatographiepapier etwa keilförmigen Querschnitts, auf dessen verdickten Teil die Probelösung aufgetragen wird.

Zusammenfassung

Durch die Anwendung eines H_2S-haltigen Laufmittels werden die Ionen Cu^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+} und Hg^{2+} am Startpunkt des Chromatogramms als Sulfide fixiert, während Cd^{2+} nach kurzer Laufzeit in scharf begrenzter Zone als Sulfid im Chromatogramm nachgewiesen wird. Als Arbeitsgefäße dienen Reagensgläser. Die Spezifitäten liegen für 5 μg Cd bei $Cd^{2+}:Cu^{2+} = 1:2000$, $Cd^{2+}:Pb^{2+} = 1:2000$, $Cd^{2+}:Bi^{3+} = 1:2000$, $Cd^{2+}:Hg^{2+} = 1:100$.

Herrn Prof. Dr. O. Glemser, Direktor des Anorganisch-chemischen Instituts der Universität Göttingen, danken wir für Unterstützung der Arbeit.

Dr. Max Ziegler, Göttingen, Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Hospitalstraße 8—10

* Hierüber wird berichtet werden.

Schnellbestimmung von Carbonaten

Von
F. L. Hahn

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 6. Dezember 1958)

Das vorliegende Verfahren verdankt seine Entstehung dem Wunsch, Carbonat in Waschpulvern einfach zu bestimmen. Die Waschpulver enthalten oft noch Borat und Phosphat, also ist die acidimetrische Titration unmöglich. Vielfach aber schäumen sie auch in saurer Lösung so stark, daß quantitatives Austreiben der gebildeten Kohlensäure zur Qual wird, gleichgültig ob man diese aus dem Gewichtsverlust des Entwicklungsgefäßes oder in Absorptionsröhren bestimmen will. Andererseits ist es meist gleichgültig, ob an Stelle eines Sollgehaltes von 30% in einer Schnellbestimmung 29 oder 31% gefunden werden; erfreulicherweise hat sich gezeigt, daß ohne jeden Sonderapparat und mit etwa einer Viertelstunde Arbeitszeit eine wesentlich höhere Genauigkeit erreicht wird, wenn erst einige Übung vorhanden ist, die man aber sehr rasch erwirbt.

Prinzip des Verfahrens

Das Carbonat wird in einem geschlossenen Kolben bei Unterdruck durch Zufließenlassen eines kleinen Volumens verhältnismäßig starker Salzsäure zersetzt; unter diesen Bedingungen geht das Kohlendioxyd sofort völlig in den Gasraum. Durch kurzes Öffnen des Abschlußhahnes läßt man Luft bis zum Druckausgleich einströmen. Nun wird der Abschlußhahn mit dem Schlauch eines Niveaugefäßes verbunden und man läßt Natronlauge zufließen, wodurch zunächst wieder Unterdruck entsteht. Man läßt dann unter Schütteln des Kolbens weiter Natronlauge zuströmen, bis bei Niveaugleichheit innen und außen keine Lauge mehr in den Kolben gesogen wird. Dann ist offenbar das Volumen der aufgenommenen Lauge gleich dem Volumen des bei der Zersetzung entwickelten CO_2.

Das einfache und überraschend genaue Verfahren dürfte auch in manchen anderen Fällen gut brauchbar sein (z.B. zur Carbonatbestimmung in Löschkalk), zumal auch Sulfide nicht stören; man braucht nur vor dem ersten Druckausgleich, also solange noch Unterdruck im Kolben herrscht, eine konzentrierte, essigsaure Bleiacetatlösung tropfenweise einsaugen zu lassen, bis der eintretende Tropfen farblos an der inneren Rohröffnung hängt.

Durchführung

Man wägt eine geeignete Menge Material in einen Erlenmeyer-Kolben von 150 bis 250 ml ein (*A* in Abb. 1; zunächst aufrechtstehend), setzt den Hahntrichter *B* (Volumen etwa 5 ml) auf und evakuiert mit der Wasserstrahlpumpe. Dann läßt man durch den Trichter Salzsäure (4—5 n) zufließen. Die zum Zersetzen erforderliche Menge (kleiner Überschuß) kann durch eine Vorprobe ermittelt werden; oft genug geschieht das ohnedies beim Titrieren der Gesamtalkalität. — Die Zersetzung geht durch die starke Säure rasch, und ihr Ende ist leicht zu erkennen, weil die Gasblasen durch den Unterdruck groß sind. Öffnet man nun kurz den Anschlußhahn, dann wird Luft bis zur Druckgleichheit eingesogen, und der Kolben ist bereit zur Absorption des gebildeten Kohlendioxyds.

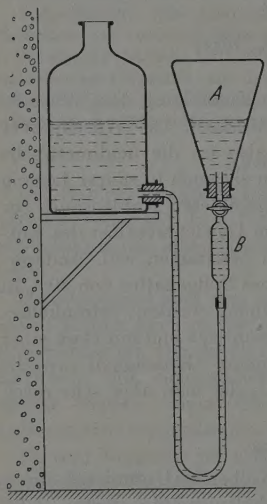


Abb. 1. Anordnung zur Carbonatbestimmung

Bei der Bestimmung durch Auswägen wird jetzt sein Anfangsgewicht genommen und nun mit einer Stechheber-Pipette Natronlauge in den Trichter gefüllt, etwas mehr, als der angewandten Säure entspricht. Bekannt zu sein braucht aber nur das Mehrgewicht der angewandten Menge Lauge gegenüber einem gleichen Volumen Wasser, um diesen Wert (er betrug bei unseren Versuchen 0,7 g) von der beobachteten Gewichtszunahme abzuziehen; dann hat man diese als: ΔG g Wasser von $t°$ C, kann sie also auf Milliliter absorbiertes CO_2 umrechnen. (Am einfachsten errechnet man eine Tafel, die beide Korrekturen einschließt: — 0,7 g + die variable, mit steigender Temperatur und absorbierter Menge größer werdende Korrektur für die Dichte des Wassers.)

Man läßt die Lauge in den Kolben fließen, füllt den Trichter mit Wasser randvoll auf und schiebt den Schlauch des Niveaugefäßes über, der durch einen Quetschhahn geschlossen ist; dabei öffnet man diesen Hahn und schiebt ihn über das Glasrohr, so daß er offen bleibt (der Quetschhahn ist in Abb. 1 nicht gezeichnet); natürlich steht der Kolben dabei immer noch auf dem Tisch, Hahn nach oben. Da die Schläuche jetzt transparent sind, sieht man leicht, ob das Anschließen ohne Luftblasen gelungen ist; wenn nicht, genügt mehrfaches, leichtes Zusammendrücken des Schlauches, um sie zu lösen und durch das Niveaugefäß aufsteigen zu lassen. Man schüttelt den Kolben kräftig, bringt ihn in die in Abb. 1 gezeichnete Lage und öffnet den Hahn, um zu beobachten, ob noch Flüssigkeit in den Kolben eingesaugt wird; enthält der Inhalt einen Bodensatz, so ist das sehr gut zu beobachten, ebenso, wenn man das Wasser anfärbt. Man verschließt den Schlauch, nimmt ihn ab und entleert den Trichter, wenn das Rohr weit genug ist durch Ausgießen, sonst durch Absaugen mittels eines Capillarrohres; dann wird das Schlußgewicht des Kolbens ermittelt und die Gewichtszunahme von Gramm auf Milliliter unter Berücksichtigung von Barometerstand und Temperatur umgerechnet.

Zu diesem Wert kommt man unmittelbar, wenn man als Niveaugefäß eine Bürette (100 ml) verwendet. Dann muß man natürlich: entweder die erste Menge Natronlauge mit einer genauen Pipette einfüllen, wenn man sie vorweg in den Kolben fließen lassen will (was den Vorteil hat, daß beim Überschieben des

Schlauches der Inhalt des Trichters nur ganz schwach alkalisch ist) oder man gibt eine nicht gemessene Menge Lauge in den Trichter, füllt ihn mit Wasser auf, setzt den Schlauch an, öffnet den Quetschhahn und liest den Anfangsstand an der Bürette ab. Alles weitere geschieht wie beschrieben, nur wird am Ende wieder die Bürette abgelesen.

Das aus dem Gewicht errechnete oder an der Bürette unmittelbar abgelesene Volumen entspricht dem Volumen CO_2 von gegebenem Barometerstand und gemessener Temperatur, gemessen über Wasser. Das Volumen kann in üblicher Weise auf Normalbedingungen umgerechnet werden. In Mexico ziehen wir vor, auf den Druck von 582 Torr zu beziehen, der hier mit Schwankungen von nur $\pm$ 2 Torr fast immer herrscht.

Tabelle 1. *Bestimmungen mit Wägung der aufgenommenen Lauge*
Umrechnungsfaktor: 1 ml CO_2 (582 Torr; 20° C) = 3,06 mg $CaCO_3$.
Der Barometerstand war konstant: 583 Torr

Nr.	$CaCO_3$ mg	ΔG g	t °C	V	V′	Gefunden mg	Fehler %
1	312	101,0	18,0	100,6	101,8	309	— 1,0
2	396	127,1	17,5	126,7	128,6	389	— 1,8
3	216	71,8	20,0	71,4	71,5	219	+ 1,4
4	461	150,9	—	150,6	150,8	459	— 0,2
5	230	75,0	19,0	74,6	75,1	229	— 0,4
6	557	182,8	—	182,7	184,0	559	+ 0,4
7	295	96,6	18,0	96,2	97,4	289	— 2,0

Tabelle 2. *Bestimmungen mit unmittelbarer Volumenmessung*
Umrechnungsfaktor wie Tab. 1. Die Temperatur war konstant: 20° C. Bei den letzten 4 Bestimmungen war neben dem Carbonat eine beträchtliche Menge Sulfid vorhanden

Nr.	$CaCO_3$ mg	V	Torr	V′	Gefunden mg	Fehler %
1	297	95,0	582	95,0	291	— 2
2	376	121,5	582	121,5	372	— 1
3	101	33,3	582	33,1	101	0
4	93	30,7	581	30,6	93	0
5	95	31,5	—	31,4	96	+ 1
6	96	31,9	—	31,8	97	+ 1
7	90	30,0	—	29,9	91	+ 1

Außerdem haben wir aus der *Summe* der Einwaagen von reinem $CaCO_3$ für eine größere Anzahl von Bestimmungen und der *Summe* der reduzierten Volumina den Faktor R ermittelt, mit der das Volumen zu multiplizieren ist, um Milliliter CO_2 in Milligramme $CaCO_3$ umzurechnen, und mit diesem Durchschnittsfaktor wird nun aus jedem Einzelvolumen das „gefundene" Gewicht an $CaCO_3$ errechnet; die Differenz entspricht dem bei einer Einzelbestimmung nach diesem Verfahren möglichen Fehler.

Die Tab. 1 u. 2 geben für eine Reihe von Versuchen die gemessenen Werte, die Umrechnung und die Ergebnisse. Unabhängig davon, ob die aufgenommene Lauge durch Gewichts- oder durch Volumenmessung

bestimmt wurde, konnten die angewandten Mengen mit dem gemeinsamen Faktor:

$$1 \text{ ml } CO_2 \text{ bei } 582 \text{ Torr und } 20° \text{ C} = 3{,}06 \text{ mg } CaCO_3$$

errechnet werden. Bei den 4 letzten Versuchen war Sulfid zugegen (einige Tropfen gesätt. Na_2S-Lösung, also mehr als Carbonat vorhanden war), das wie angegeben durch Bleiacetat vor der Absorption der Kohlensäure entfernt wurde. Alle Versuche lassen die sehr befriedigende Genauigkeit des Verfahrens erkennen.

Zusammenfassung

Carbonate lassen sich rasch und mit befriedigender Genauigkeit bestimmen, wenn man sie im Unterdruckkolben mit einem kleinen Volumen starker Salzsäure zersetzt und nach Druckausgleich mit der Außenluft Natronlauge einsaugen läßt, bis wieder gleicher Druck mit der Außenluft besteht. Das eingesaugte Volumen Lauge ist dann dem entwickelten CO_2 gleich. Das gleiche Prinzip dürfte weiterer Anwendung fähig sein.

Herr Carlos Casarín L. hat diese Arbeit als Thesis für sein Abschlußexamen durchgeführt; ich habe ihm für gewissenhafte Hilfe bei den Versuchen zu danken.

Prof. Dr. F. L. Hahn, Angel Urraza 718—303, Mexico 12, D. F., Mexiko

---

Aus dem Universitäts-Institut für Lebensmittelchemie Frankfurt a. M.

Zur Analytik der Sorbinsäure

I. Teil

Von

W. Diemair und K. Franzen

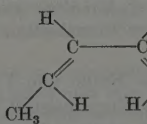
Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 17. Oktober 1958)

Das von A. W. Hofmann[15] untersuchte „Vogelbeeröl" konnte von ihm durch Säure- bzw. Alkalibehandlung in einen kristallinen Stoff übergeführt werden, der den Namen *Sorbinsäure* erhielt. Das native Öl wurde *Parasorbinsäure* genannt. Die Sorbinsäure,

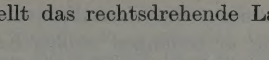
$$CH_3—CH=CH—CH=CH—COOH$$

(Hexadien-2,4-Säure)[5,9,10], besitzt eine trans — trans — Konfiguration[31].



Sorbinsäure-trans — trans — Konfiguration

Die Parasorbinsäure stellt das rechtsdrehende Lacton der δ-Oxy-δ-hexensäure dar[16].



Parasorbinsäure

In großtechnischem Umfang wird die Sorbinsäure heute aus Crotonaldehyd und Keten durch Kondensation mittels Schwefelsäure und Borfluorid in ätherischer Lösung hergestellt[2].

Größeres und allgemeines Interesse hat die Sorbinsäure, seit E. Müller[22] und ein Jahr später C. M. Gooding[12] ihre konservierende Wirkung in Patentschriften beschrieben haben.

Nach E. Müller und C. M. Gooding sind bestimmte ungesättigte aliphatische Monocarbonsäuren sowie ihre Salze und Ester wirksam gegen verschiedene Mikroorganismen, vor allem gegen Schimmelpilze. Als wirksame Gruppe des Säurenmoleküls ist die in α-Stellung zur Carboxylgruppe befindliche Doppelbindung anzusehen. E. Müller gibt folgende ungesättigten Monocarbonsäuren als geeignete Konservierungsmittel an: Sorbinsäure, Acrylsäure, Crotonsäure, Vinylessigsäure, Methacrylsäure, Angelicasäure, Tiglinsäure, Propylidenessigsäure, Äthylidenpropionsäure, α-Äthylacrylsäure, Allylessigsäure, Hexensäuren und Heptensäuren.

Die Überlegenheit der Sorbinsäure hinsichtlich der antimikrobiellen Wirksamkeit gegenüber gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren wird ganz allgemein auf eine stärkere Affinität des Bakterienprotoplasten zu ungesättigten Säuren zurückgeführt[20]. Die Wirkung der Sorbinsäure richtet sich insbesondere gegen gewisse Bakterien[4,30] und Schimmelpilze[14]. Neben ihrer bakteriostatischen und fungistatischen Wirkung vermag sie in höheren Dosen fungicid zu wirken[20,29]. Sie ist ferner wirksam gegen Fusarium graminearium, Penicillium digitatum und Botyris allii[18]. Von L. O. Emard u. R. H. Vaughn[8] wird eine selektive Wirkung der Sorbinsäure gegenüber den katalasepositiven Actinomyceten, Schimmelpilzen und Hefen festgestellt. Auf einem sorbinsäurehaltigen Nährboden gedeihen nur katalasenegative Bakterien wie z. B. Milchsäurebakterien und Clostridien. Es besteht hierdurch die Möglichkeit, in einer Kultur verschiedener Mikroorganismen Lactobacillen und Clostridien anzureichern.

Für die wirkungsvolle Anwendung der Sorbinsäure spielt weiterhin die anzuwendende Konzentration eine wesentliche Rolle[20,25,26,28,29].

Die absolute Wirksamkeit der undissoziierten Sorbinsäure jedoch ist im Vergleich mit derjenigen anderer undissoziierter Säuren sehr unterschiedlich. Untersuchungen von M. v. Schelhorn[29] haben gezeigt, daß die absolute Wirksamkeit der Sorbinsäure gegenüber Saccharomyces cerevisiae und Willia anomale etwa die gleiche ist wie diejenige der Benzoesäure. Gegenüber Penicillium glaucum besitzt Sorbinsäure die doppelte — und gegen Streptobacterium plantarum nur die halbe Wirksamkeit der Benzoesäure. Ein Wirkungsvergleich mit Propionsäure zeigt dagegen etwa eine vierfache Überlegenheit der Sorbinsäure[21]. Ihre Überlegenheit gegenüber anderen Konservierungsmitteln besteht auch darin, daß man bei gleicher absoluter Wirksamkeit mit dem 4.—5. Teil der sonst notwendigen Konservierungsmitteldosis auskommt. In großem Umfang wird heute die Sorbinsäure zur Konservierung tierischer und pflanzlicher Lebensmittel und pharmazeutischer Präparate angewendet[11].

Die Sorbinsäure ist ein weißes Kristallpulver. Sie kristallisiert aus einer alkoholischen Lösung in zollangen weißen Kristallnadeln[31]; sie riecht schwach aromatisch und schmeckt leicht säuerlich. Der Schmelzpunkt der Sorbinsäure liegt bei 132—134,5° C. Sie ist wasserdampfflüchtig und sublimierbar. Bei etwa 228° C siedet sie unter Zersetzung. Die Dissoziationskonstanten der Sorbinsäure und der isomeren Parasorbinsäure betragen $1{,}73 \cdot 10^{-5}$ [23]. Das Molekulargewicht errechnet sich zu 112,12. Der Verteilungskoeffizient zwischen Fett und Öl liegt bei etwa 3[1]. Die Löslichkeit der Sorbinsäure[1,13] ist recht unterschiedlich; so löst sie sich in Wasser schwer (0,16 g/100 ml bei 18° C, 3,90 g/100 ml bei 100° C). Während sie in 5%igem Äthanol dieselbe schwere Löslichkeit wie in Wasser zeigt, nimmt die Löslichkeit mit der Erhöhung des Alkoholgehaltes bis auf 14,5% zu. Eine relativ gute Löslichkeit zeigt sie in Methanol (12,90 g/100 ml), Eisessig, Dioxan, dann folgen Aceton, Isopropanol, Methylacetat. In Tetrachlorkohlenstoff und Cyclohexan sind die Löslichkeiten gering.

Eigene Versuche

Von den zahlreichen Nachweis- und Bestimmungsmethoden sind nur wenige spezifisch und sprechen auf geringe Sorbinsäurekonzentrationen an. Von A. Polverini[24] sind Untersuchungen über das Verhalten des Nitrosobenzols gegenüber Substanzen mit mehrfacher Bindung angestellt worden. 3 Mol Nitrosobenzol reagieren mit je einer Doppelbindung. Es entstehen hierbei grüne Lösungen, die nach Braungelb umschlagen oder die ursprüngliche Farbe behalten. Diese Reaktion ist jedoch nicht spezifisch, da einfach- und mehrfach-ungesättigte Verbindungen ähnlich reagieren. Von den zahlreichen Verbindungen, die mit Nitrosobenzol eine Grünfärbung hervorrufen, seien nur folgende angeführt: Sorbinsäure, Piperinsäure, Crotonsäure, Linolsäure, Ölsäure, Ricinolsäure und Cholesterin.

F. Zetzsche u. G. Röttger[32] geben ein Nachweisverfahren für α, β-ungesättigte Säuren an. Sie finden, daß N-Acyl-N, N'-bis-(4-dimethylaminophenyl)-Harnstoffderivate farbige Verbindungen bilden, wenn der Acylrest in α-, β-Stellung ungesättigt ist. Auch diese Reaktion ist nicht spezifisch für Sorbinsäure. Hinzu kommt, daß bei der Umsetzung zwei verschiedene Farbtöne auftreten, ein gelber und ein orangefarbener.

Eine papierchromatographische Methode zum Nachweis der Sorbinsäure geben M. L. Buch u. Mitarb.[3] an. Durch Besprühen mit Ammoniumvanadat färbt sich die Sorbinsäure gelb. Diese Reaktion ist jedoch nicht spezifisch, da viele andere organische Säuren die gleiche Färbung ergeben. Man erfaßt hiermit Mengen bis zu 0,15 mg Sorbinsäure. Von R. G. Eeckhout[7] wird ein qualitativer Nachweis für Sorbinsäure in Getränken angegeben. Er bedient sich hierbei des Reagenses nach Schiff, das mit dem durch Oxydation der Sorbinsäure gebildeten Acetaldehyd eine Rotfärbung ergibt. Nach eigenen Beobachtungen liegt die untere Erfassungsgrenze bei etwa 3 mg Sorbinsäure.

Die Spezifität der Reaktion ist jedoch in Frage zu stellen, da fuchsinschweflige Säure ganz allgemein mit Aldehyden und Ketonen reagiert. Von E. Drews[6] wird eine papierchromatographische Methode angegeben, bei der als Lösungsmittel 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin (Fischersche Base) verwendet wird. Wir haben die Reaktion auf ihre Empfindlichkeit untersucht. Dazu wurden auf ein Rundfilterchromatogramm unterschiedliche Mengen reiner Sorbinsäure aufgetragen und nach

der oben beschriebenen Methode entwickelt. Die Versuche ergaben, daß die Reaktion, wenn auch nur schwach, noch bei 60 μg anspricht. Damit kann man sie wohl als sehr empfindlich bezeichnen. Die Spezifität dieser Reaktion wird durch Nipagin beeinträchtigt. Beim Besprühen mit Fischerscher Base und anschließendem Trocknen erscheinen Sorbinsäure und Nipagin als rote Zonen auf schwach rotem Grund (das Papier färbt sich selbst schwach rötlich). Nach erneutem Besprühen mit Soda-Ammoniaklösung und anschließendem Trocknen erscheint die durch Nipagin hervorgerufene Zone noch kräftiger rot; die durch Sorbinsäure hervorgerufene Zone ist jedoch rötlich mit einem blauvioletten Stich. Der Farbunterschied ist nicht sehr markant. Für eine quantitative Auswertung dürfte sich diese Reaktion wohl kaum eignen.

Von L. Rosenthaler[27] werden zwei qualitative Nachweisverfahren für Sorbinsäure angegeben. Das eine beruht auf der Reaktion der Sorbinsäure mit alkalischer p-Diazobensulfosäure; hierbei entsteht eine farbige Verbindung. Der andere Nachweis beruht auf der Reaktion der Sorbinsäure mit p-Phenylhydrazinsulfosäure.

Beide Methoden sind für eine quantitative Bestimmung unzureichend, da sie einmal nicht spezifisch für Sorbinsäure sind (viele ungesättigte Verbindungen geben ähnliche Färbungen), zum anderen weil diese beiden Reaktionen nur eine geringe Empfindlichkeit aufweisen.

Neben diesen chemischen Methoden ist eine physikalisch-chemische Methode von D. Melnick u. F. H. Luckmann[19] ausgearbeitet worden, die wir eingehend überprüft haben, da sie vielfach Anwendung findet.

Das Prinzip der Methode beruht auf der Feststellung, daß ungesättigte Verbindungen, deren Doppelbindungen in konjugierter Lage zueinander stehen, im ultravioletten Bereich des Spektrums eine Absorption zeigen. Die Wasserdampfflüchtigkeit der Sorbinsäure, die durch Zusatz von Magnesiumsulfat noch gesteigert wird, ermöglicht eine einfache Isolierung. Diese Eigenschaften der Sorbinsäure führen zu der hier angegebenen Bestimmungsmethode von Melnick u. Luckmann.

Eine fein zerkleinerte Untersuchungsprobe mit etwa 0,75—2,25 mg Sorbinsäure wird in einem 500 ml-Destillationskolben, der mit einem seitlichen Tubus versehen ist, mit 50 g Magnesiumsulfat und 50 ml destilliertem Wasser versetzt. In einer späteren Mitteilung[17] wird eine Ansäuerung des Untersuchungsmaterials mit Schwefelsäure auf etwa p_H 4 empfohlen. Ein Reitmair-Aufsatz verbindet den Destillationskolben mit einem Kühler. Diese Apparatur soll aus braunem Glas sein. Bei Verwendung einer normalen Glasapparatur soll die Destillation jedoch in diffusem Licht ausgeführt werden. Der Kolben wird mit einem Bunsenbrenner erhitzt. Dann werden etwa 40—45 ml Flüssigkeit abdestilliert. Der Destillationskolben wird nun von außen mit Eis und Wasser gekühlt. Hierauf werden weitere 50 ml destilliertes Wasser durch den seitlichen Tubus zugegeben. Der Tubus wird geschlossen und der Kolben wiederum erhitzt. Es werden weitere 40—45 ml Destillat aufgefangen. Der Kühler wird mit etwas heißem Wasser nachgespült. Die vereinigten Destillate werden mit Wasser auf 500 ml aufgefüllt. Die Absorption dieser Lösung wird bei 235, 245, 258, 260, 270 und 280 mμ im Beckman-Spektralphotometer in Quarzküvetten bestimmt. Destilliertes Wasser dient als Blindwert. Eine Wasserstofflampe stellt die Lichtquelle dar.

Bei der Messung ist außerdem noch folgendes zu beachten. Eine Sorbinsäurelösung weist in Abhängigkeit vom p_H-Wert zwei Absorptionsmaxima auf. Eine wäßrige Sorbinsäurelösung zeigt ein Absorptionsmaximum

bei 256 mμ; dieses verschiebt sich beim Ansäuern auf p_H 4 auf 262 mμ. In Abb. 1 sind die beiden Absorptionskurven einer wäßrigen Sorbinsäurelösung (0,6 mg Sorbinsäure in 100 ml Wasser, 0,5 cm Quarzküvetten, Zeiss-Spektralphotometer) festgehalten.

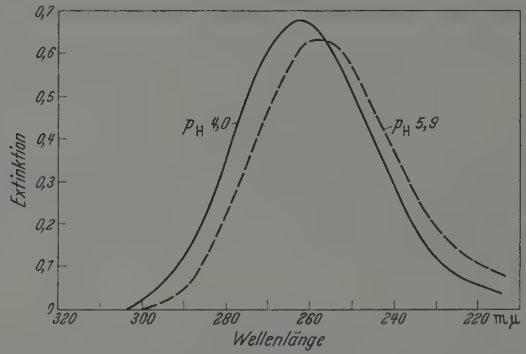


Abb. 1. Absorption einer wäßrigen Sorbinsäurelösung

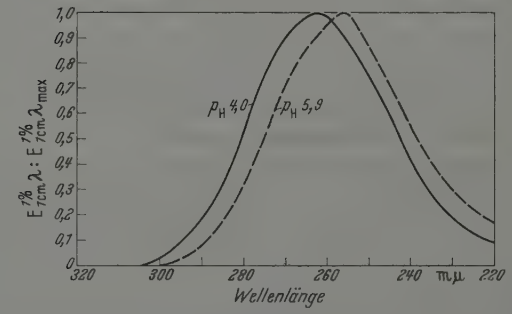


Abb. 2 Absorption einer wäßrigen Sorbinsäurelösung, ausgedrückt durch den Quotienten: $E^{1\%}_{1cm} : E^{1\%}_{1cm}$ max.

Für reine Sorbinsäurelösungen ergeben sich 2 Extinktionskoeffizienten: $E^{1\%}_{1cm}$ 256 mμ (p_H 5,9) = 2200; $E^{1\%}_{1cm}$ 262 mμ (p_H 4,0) = 2260.

Die beiden Autoren tragen jedoch nicht die unmittelbar gemessenen Extinktionen in einer Kurve auf, sondern die Quotienten aus dem für die jeweilige Wellenlänge berechneten Extinktionskoeffizienten und dem maximalen Extinktionskoeffizienten. Es ergeben sich hierdurch zwei neue Absorptionskurven, deren Verlauf jedoch nicht wesentlich von dem

der in Abb. 1 aufgezeichneten Kurve abweicht. Abb. 2 enthält die auf diese Weise ermittelten Absorptionskurven. Diese Abbildung zeigt also keine erhebliche Verbesserung zur Erkennung und Messung unspezifischer Absorptionen.

Zur quantitativen Bestimmung unbekannter Sorbinsäurekonzentrationen sind 2 Eichkurven aufzustellen. Von D. MELNICK u. F. H. LUCKMANN wurde eine Eichkurve für p_H 4,8 angegeben. Es hat sich jedoch als zweckmäßig erwiesen, zwei Eichkurven festzulegen, eine für den sauren, die andere für den annähernd neutralen p_H-Bereich. Hierzu wird eine Lösung von 0,1 mg, 0,2 mg Sorbinsäure usw. in 100 ml dest. Wasser in 5 mm-Quarzküvetten im Zeiss-Spektralphotometer gemessen, einmal ohne anzusäuern, einmal nach Zugabe von 2 Tropfen Salzsäure. Die hierbei sich ergebenden Eichkurven sind aus Abb. 3 zu ersehen.

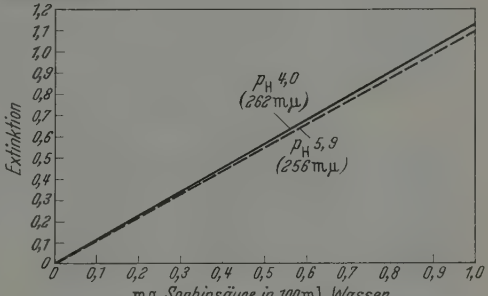


Abb. 3 Eichkurve für eine wäßrige Sorbinsäurelösung bei Verwendung einer 0,5 cm-Quarzküvette

Die Methode wurde nachgeprüft und konnte durch eigene Untersuchungen vereinfacht und verbessert werden. D. MELNICK u. F. H. LUCKMANN fanden bei der Destillation von wäßrigen Sorbinsäurelösungen nach der 1. Destillation 83—88%, nach der 2. Destillation 95—100% der vorgelegten Sorbinsäure wieder. Säuert man die Lösung jedoch noch zusätzlich mit Salzsäure stark an, hierzu genügen 2 ml 25%ige Salzsäure, so erhält man schon nach einmaliger Destillation 100% der vorgelegten Sorbinsäure wieder. Bei Verwendung einer normalen Glasapparatur findet kein Lichteinfluß auf die Beständigkeit der Sorbinsäure statt. In Tab. 1 sind die Versuchsergebnisse angegeben. Die Destillation wurde durchgeführt nach Zusatz von 50 ml dest. Wasser, 50 g krist. Magnesiumsulfat (D.A.B. 6) und 2 ml 25%iger Salzsäure. Um Wägefehler zu vermeiden, wurde die Sorbinsäure in Methanol gelöst. Von dieser Lösung wurde die für die einzelnen Bestimmungen erforderliche Menge abpipettiert.

Tabelle 1

Destillation wäßriger Sorbinsäurelösungen

vorgelegte Sorbinsäure mg	nach der Destillation verdünnt auf ml	E (262) p_H 4,0	wiedergefunden %
1	250	0,45	100
2	250	0,90	100
4	500	0,90	100
6	1000	0,68	100
8	2500	0,36	100
10	2500	0,45	100

Diese Methode ist infolge der hohen Extinktionskoeffizienten der Sorbinsäure sehr empfindlich und eignet sich sehr gut für die quantitative Bestimmung reiner Sorbinsäurelösungen (Abb. 3).

Für die Isolierung und Bestimmung der Sorbinsäure in biologischem Material ist die Methode jedoch weniger gut geeignet. Neben der Sorbinsäure finden sich hierbei auch andere wasserdampfflüchtigen Substanzen im Destillat wieder, die bei den oben angegebenen Wellenlängen ebenfalls eine Absorption zeigen. Infolge Übereinanderlagerung von spezifischer

Tabelle 2. *Bestimmung der Sorbinsäure durch Messung ihrer UV-Absorption*

	Sorbinsäure		auf zugesetzte Sorbinsäure berechnet	
	zugesetzt %	gefunden %	Sorbinsäure %	unspez. Absorption %
Sinalco	0,0240	0,0252	105,0	20,0
Canada Dry	0,0240	0,0224	91,6	26,6
Pepsi Cola	0,0192	0,0176	91,0	20,3
Speiseöl	0,0400	0,0410	102,5	5,0
Brotteig	0,1200	0,1140	95,0	6,6

und unspezifischer Absorption ist eine genaue Aussage über den tatsächlichen Gehalt an Sorbinsäure unmöglich. Diesen Fehler kann man zum Teil dadurch ausschalten, daß man zu jeder Untersuchungsprobe einen Blindwert von gleichem, aber sorbinsäurefreiem Material ansetzt. Wie groß dieser Fehler sein kann, geht aus den Untersuchungen von D. Melnick u. F. H. Luckmann hervor. Sie fanden bei der Untersuchung verschiedener Lebensmittel unspezifische Absorptionen von 2 bis 50%. Die in Tab. 2 zusammengestellten Werte betreffen eigene Untersuchungen.

Zusammenfassung

1. Von den beschriebenen und zum Teil überprüften chemischen Nachweis- und Bestimmungsverfahren für Sorbinsäure ist das papierchromatographische von E. Drews, bei dem als Lösungsmittel 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin verwendet wird, sehr empfindlich, wird aber durch Nipagin beeinträchtigt. Finden sich Sorbinsäure und Nipagin nebeneinander, dann wird die durch Sorbinsäure hervorgerufene Zone rötlich mit einem blauvioletten Stich. Die durch Nipagin hervorgerufene Zone ist kräftig rot. Für eine quantitative Auswertung der Sorbinsäure neben anderen Konservierungsmitteln leistet daher diese Methode keine guten Dienste.

2. Zur quantitativen Bestimmung ist die von Melnick u. Luckmann ausgearbeitete physikalisch-chemische Methode durch Festlegen der Absorptionsmaxima der durch Wasserdampfdestillation isolierten Sorbinsäure gut geeignet. Es ist aber erforderlich, zwei Eichkurven festzulegen, und zwar die eine im sauren und die andere im neutralen Bereich.

Da neben der durch Wasserdampfdestillation freigelegten Sorbinsäure auch andere wasserdampfflüchtige Begleitstoffe vorhanden sein können, ist infolge Übereinanderlagerung von spezifischen und unspezifischen Absorptionen eine quantitative Bestimmung der Sorbinsäure nur schwer möglich.

Literatur

[1] Becker, E., u. H. Roeder: Fette u. Seifen **59**, 321 (1957). — [2] Boese, A. B. jr.: U. S. P. 2.484.067 vom 11. 10. 1949. — [3] Buch, M. L., R. Montgomery u. W. L. Porter: Analyt. Chemistry **24**, 489 (1952); vgl. diese Z. **138**, 375 (1953). — [4] Cheesworth, H. D., u. C. E. Cooper: J. physic. Chem. **33**, 720 (1929). — [5] Doebner, O.: Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 2372 (1890). — [6] Drews, E.: Brot u. Gebäck **9**, 81 (1955). — [7] Eeckhout, R. G.: Fermentatio (Gent) **1955**, 136. — [8] Emard, L. O., u. R. H. Vaughn: J. Bacteriol. **63**, 487 (1952). — [9] Fittig, R.: Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 85 (1891). — [10] Fittig, R., u. J. B. Barring: Liebigs Ann. Chem. Pharmaz. **161**, 307 (1872). — [11] Franzen, K.: Inaugural-Diss., Frankfurt a. M. 1958. — [12] Gooding, C. M.: U. S. P. 2.379.294 vom 26. 2. 1940. — [13] Gooding, C. M., D. Melnick, R. L. Lawrence u. F. H. Luckmann: Food Res. **20**, 639 (1955), — [14] Hoffmann, C. T., R. Schweitzer u. G. Dalby: Food Res. **4**, 539 (1939). — [15] Hofmann, A. W.: Liebigs Ann. Chem. Pharmaz. **110**, 130 (1859). — [16] Kuhn, R., u. D. Jerchel: Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 413 (1943). — [17] Luckmann F. H., u. D. Melnick: Food Res. **20**, 649 (1955); vgl. diese Z. **154**, 305 (1957). — [18] McGowan, J. C., P. W. Brian u. H. G. Hemming: Ann. appl. Biol. **35**, 25 (1948). — [19] Melnick, D., u. F. H. Luckmann: Food Res. **19**, 20 (1954). — [20] Melnick, D., F. H. Luckmann u. C. M. Gooding: Food Res. **19**, 44 (1954). — [21] Melnick, D., H. W. Vahlteich u. A. Hackett: Food Res. **21**, 133 (1956). — [22] Müller, E.: D. R. P. 88.1299 vom 3. 9. 1939. — [23] Ostwald, W.: Z. physik. Chem. **3**, 274 (1889). — [24] Polverini, A.: Gazz. chim. ital. **64**, 409 (1934). — [25] Rahn, O., u. J. E. Conn: Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **36**, 185 (1944). — [26] Raible, K.: Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **53**, 60, 155 (1957). — [27] Rosenthaler, L.: Pharmac. Acta Helvetiae **31**, 53 (1956). — [28] v. Schelhorn, M.: Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **46**, 151 (1950). — [29] v. Schelhorn, M.: Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **50**, 267 (1954). — [30] Tetsumoto, S.: Bull. agric. chem. Soc. Japan **9**, 11 (1933). — [31] Toivonen, N. J., B. Heinänen u. T. B. Westman: Suomen Kemistilehti **4**, Nr. 10, Suppl. 22 (1931); vgl. Chem. Zbl. **1932**, I, 1077. — [32] Zetzsche, F., u. G. Röttger: Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1599 (1939).

Prof. Dr. Dr. W. Diemair, Frankfurt a. M., Georg-Voigt-Straße 16

Aus der Anorganischen Abteilung des Chemischen Institutes
der Universität Gießen

Kieselsäurebestimmung durch Destillation von H_2SiF_6 in einer Silberapparatur

Von
Paul Ehrlich und Theo Keil*

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 23. Oktober 1958)

Die Bestimmung geringer SiO_2-Mengen in Oxyden und Metallen ist für die Praxis von großer Bedeutung. Die klassische Methode der gewichtsanalytischen Bestimmung durch Abrauchen mit Flußsäure und Verflüchtigen als SiF_4 ist nur bei größeren SiO_2-Gehalten möglich. Bei Mikromengen bis zu 0,001% versagt die Methode infolge Ungenauigkeit, zumal der Zeitaufwand auch sehr erheblich ist und für eine Bestimmung größere Substanzmengen eingewogen werden müßten. Dagegen ist eine direkte SiO_2-Bestimmung in den betreffenden Substanzen oder Analysenlösungen in den meisten Fällen wegen der störenden Fremdionen nicht möglich. Erst nach Abtrennen der Kieselsäure sind daher genaue Ergebnisse zu erwarten. An Abtrennungsmöglichkeiten stehen Extraktionsmethoden oder die Destillation zur Verfügung. Wir entschieden uns für die Destillationsmethode zur Abtrennung von Mikromengen SiO_2.

Von Willard u. Winter[15] ist erstmals ein Destillationsverfahren entwickelt worden, bei dem das Fluor unter SiO_2-Zusatz mittels konz. H_2SO_4 nicht als SiF_4, sondern aus halbverdünnter saurer Lösung als H_2SiF_6 bei 135° C abdestilliert wurde.

In den folgenden Jahren ist diese Umsetzung:

$$SiO_2 + 4\,HF \rightarrow SiF_4 + 2\,H_2O$$
$$SiF_4 + 2\,HF \rightarrow H_2SiF_6$$

nicht nur zur Abtrennung des Fluors, sondern auch zur Destillation von SiO_2 vielfach angewandt worden.

Die Aufgabe bestand darin, ein Destillationsverfahren zu entwickeln, das gestattete, geringe SiO_2-Mengen (bis zu 10 μg herab) neben großen Titandioxyd- und anderen SiO_2-haltigen Oxydüberschüssen vollständig abzutrennen. Die Kieselsäurebestimmung im Destillat sollte photometrisch nach dem bekannten Molybdänblauverfahren[2, 4, 7, 9–12, 14] erfolgen. Wir überprüften dieses Verfahren genau und verwendeten es schließlich in der nachstehend beschriebenen Form.

* II. Teil der Dissertation von Th. Keil, Gießen 1958. — I. Teil: diese Z. **165**, 188, (1959).

Die Destillation erfolgte aus schwefelsaurer Lösung, da uns Schwefelsäure wegen ihrer geringen Flüchtigkeit geeigneter schien als Perchlorsäure. Schwer lösliche Sulfate konnten nicht auftreten, da es sich nur um SiO_2-Bestimmungen in Oxyden handeln sollte.

Photometrische Kieselsäurebestimmung

Reagentien[6]

SiO_2-Stammlösung. 0,5 g SiO_2 p.a. wurden mit 3 g Soda p.a. in einem Platintiegel zu einem klaren Schmelzfluß verschmolzen (Dauer: 15—20 min). Der Schmelzkuchen wurde anschließend mit bidest. Wasser in Lösung gebracht, die Lösung wurde in einem Meßkolben auf 1000 ml aufgefüllt und sofort in eine Polyäthylenflasche (P.Ä.-Flasche) gegossen. Der Gehalt der Lösung betrug 0,5 mg SiO_2/ml.

SiO_2-Meßlösung. 20 ml der SiO_2-Stammlösung wurden mit bidest. Wasser auf 1000 ml aufgefüllt, die Lösung wurde in einem P.Ä.-Gefäß aufbewahrt. Die Meßlösung hatte einen SiO_2-Gehalt von 10 μg/ml. Die SiO_2-Stammlösung vom p_H-Wert 10,3 zeigte bei den photometrischen Bestimmungen über die Dauer von 10 Monaten keine Abnahme des SiO_2-Gehaltes.

Borsäure-Ammoniummolybdatmischung. 25 g fein zerriebene H_3BO_3 p.a. wurden mit 30 ml 32%iger Salzsäure (D 1,16) und etwa 400 ml bidest. Wasser in einer P.Ä.-Flasche bis zur vollständigen Auflösung geschüttelt, anschließend wurde die Lösung in einem 500 ml-Meßkolben bis zur Eichmarke aufgefüllt. Gleichzeitig wurden 10 g Ammoniummolybdat p.a. fein zerstoßen (Achatreibschale) und ohne Erwärmung mit H_2O zu 250 ml gelöst. Beide Lösungen wurden in einer 1 l-P.Ä.-Flasche zur fertigen Lösung vermischt. Die Lösung war mehrere Wochen haltbar.

Citronensäurelösung. 50 g Citronensäure p.a. wurden in 500 ml bidest. Wasser gelöst, die 10%ige Lösung wurde in einer P.Ä.-Flasche aufbewahrt.

$SnCl_2$-Lösung. 3 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ p.a. wurden in 1—2 ml konz. Salzsäure gelöst und in eine Mischung von 50 ml konz. Salzsäure p.a. mit ungefähr 200 ml Wasser gegossen, das vorher durch kurzes Aufkochen unter CO_2-Einleiten von gelöstem Sauerstoff befreit war. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung in einem Meßkolben auf 250 ml aufgefüllt. Zur Aufbewahrung diente eine dreifach tubulierte Flasche. In diese ragten eine automatische Mikrobürette mit Absperrhahn, ein CO_2-Einleitungsrohr und ein Rohr mit Hahn zum Ausgleichen des CO_2-Innendrucks.

Die Gehaltsbestimmung der Lösung erfolgte mit 0,1 n KJO_3-Lösung. Die $SnCl_2$-Lösung konnte noch als brauchbar gelten, wenn die Titerabnahme von 10 ml $SnCl_2$-Lösung nicht mehr als 1 ml 0,1 n KJO_3-Lösung betrug.

Verdünnte Salzsäure. Konz. Salzsäure p.a. 1:10 verdünnt.

SiO_2-freie NH_3-Lösung. Einleiten von gasförmigem NH_3 in bidest. Wasser.

Wasser. Das zum Ansetzen der Reagenslösungen sowie für die Analysen notwendige Wasser stammte aus einer Bidestillationsapparatur.

Durchführung der SiO_2-Bestimmung

Von der SiO_2-Meßlösung werden z.B. 10 ml = 100 μg entnommen, in ein 100 ml-P.Ä.-Fläschchen einpipettiert und mit 15 ml Borsäure-Ammoniummolybdatlösung aus einer Bürette versetzt. Nach einer Wartezeit von 5 min, während der sich die Silicomolybdänsäure bildet, kommen 4 ml Citronensäurelösung hinzu. Man schüttelt vorsichtig und ergänzt anschließend mit bidest. Wasser aus einer Bürette auf ein Gesamtvolumen von genau 49 ml.

Nach Zusatz von 1 ml $SnCl_2$-Lösung (das Gesamtvolumen beträgt jetzt 50 ml) wird das P.Ä.-Fläschchen verschlossen, der Inhalt mehrmals umgeschüttelt und die Lösung sofort photometrisch gemessen. Als Vergleichslösung dient eine Nullprobe mit gleichen Zusätzen an Borsäure-Ammoniummolybdat und Citronensäurelösung, nur enthält sie keine Kieselsäure und 0,5 ml $SnCl_2$-Lösung statt 1,0 ml. Die Transparenz der Nullprobe soll gegenüber Wasser über 95% liegen.

Es ist zweckmäßig erst eine Reihe von Proben bis zu dem $SnCl_2$-Zusatz vorzubereiten, ehe mit der Reduktion begonnen wird. Die Reduktion selbst findet in dem gleichen Raum statt, wo auch die photometrischen Messungen durchgeführt werden.

Aufstellung der Eichkurve

1, 2, 5, 10 und 15 ml der SiO_2-Meßlösung werden in der oben beschriebenen Weise angefärbt und mit einem Elko II-Gerät der Fa. Zeiss bei 660 mμ photometriert. Wie man aus Abb. 1 erkennt, ist die Eichkurve eine Gerade, die durch den Koordinatenursprung geht (Gültigkeit des Beer-Lambertschen Gesetzes).

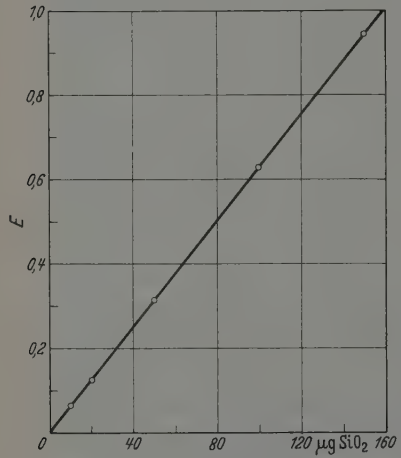


Abb. 1. Eichkurve für die Bestimmung von SiO_2 bei 660 mμ (Schichtdicke 10 mm)

Die Fehlerrechnung ergibt, daß der mittlere Fehler bei 50—150 μg SiO_2 unter 2% liegt. Unterhalb 50 μg wird er größer.

Einfluß von Fremdionen

Die Kieselsäure wird wie angegeben aus schwefelsaurer Lösung mit HF abdestilliert und in einer NaCl-Lösung aufgefangen. An Beimengungen in größeren Mengen kommen demnach nur Fluor, NaCl und Na_2SO_4 in Betracht.

Die Störung durch Fluoridionen ($[SiF_6]^{2-}$-Ionen) wird durch den H_3BO_3-Zusatz bei der Ammoniummolybdatlösung so weitgehend ausgeschaltet, daß nach den durchgeführten Versuchen KF-Mengen bis zu 3 mMol ohne Einfluß auf die Komplexbildung sind[3]. Größere Mengen an KF bewirken eine Aufhellung des gelben Silicomolybdänsäurekomplexes und seines Reduktionsproduktes. Flußsäurelösungen müssen, bevor sie zur Abmessung in Büretten und Pipetten gelangen, mit NH_3 gegen p-Nitrophenol neutralisiert werden[6].

NaCl bis zu 1 ml 10%iger Lösung und Na_2SO_4 in Mengen bis zu 10 mMolen sind ohne Einfluß auf die Farbentwicklung.

Destillation

Apparat. Es wurde in einer von Herrn Dr. KULLING[6] gebauten Silberapparatur gearbeitet. Das Prinzip der Kreislaufdestillation[8] konnte dabei nicht aufrechterhalten werden. Die Wasserzugabe in Dampfform mußte vielmehr aus einem besonderen Dampfentwickler erfolgen.

Das Arbeiten mit der Silberapparatur hat gegenüber den in der Literatur beschriebenen Arbeitsverfahren folgende Vorteile:

Keine Glasgefäße: Dadurch keine große Fehlerbreite bei SiO_2-Mengen[5].

Keine Bleikolben und Bleirohre: Deshalb kein störendes $PbSO_4$ in der Vorlage[1].

Fortfall der Reinigung des anfallenden Destillates[1].

Kein großer apparativer Aufwand.

Der Destillationskolben hat ein Fassungsvermögen von 100 ml und die aus Abb. 2 erkennbare Form. Er ragt bis zu seinem oberen Rand in ein zylinderförmiges

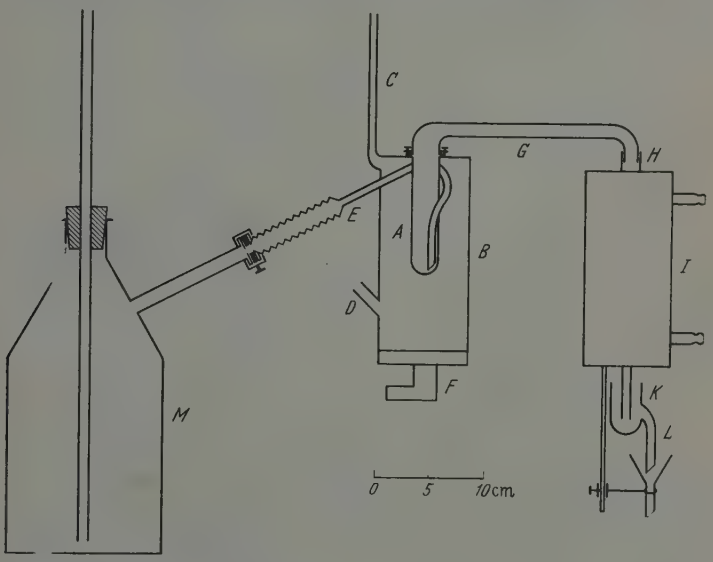


Abb. 2. Silber-Destillationsapparatur zur Bestimmung von SiO_2

Heizmantelgefäß *B* aus Messing, das zur Kondensation der Heizflüssigkeit ein Steigrohr *C* hat. Seitlich befindet sich ein kleiner Ansatz *D* zum Einbringen des Thermometers. Das Gefäß ist bis zu $^2/_3$ mit Anisol (150 ml) gefüllt. 1 cm unter dem oberen Heizmantelrand ist das Wasserdampfeinleitungsrohr *E* eingeführt. Entsprechend der Destillationsapparatur von PIETZKA u. EHRLICH[8] ist es im Heizgefäß spiralenförmig um den Destillationskolben gelegt und geht an der Innenseite des Kolbens bis 2 mm über den Boden.

Eine kleine Heizplatte ist auf der Unterseite des Heizmantelgefäßes angeschraubt. Mit einem Schiebewiderstand kann die Heizbadtemperatur von 135—140° C genau eingehalten werden. Auf dem Rand des Destillationskolbens sitzt der Helm der Silberbrücke *G*. Ein Bleiring von 1—2 mm Stärke dient zum Abdichten.

Verschlossen wird das Ganze mit einem Eisenring, der mittels 6 Schrauben Helm und Brücke direkt miteinander verbindet. Das andere Ende der Brücke steckt in dem schlangenförmigen Silberrohr *H*. Zur Kondensation der überdestillierten H_2SiF_6 ist es mit einem Kühlzylinder *I* aus Messing umgeben. Zum Auffangen des Kondensates ragt das Ende des Kühlrohres in einen Überlaufbecher *K*. Seitlich ist ein Ablaufrohr *L* mit Trichter angebracht, der auf einem P.Ä.-Gefäß als Vorlage sitzt.

Der Wasserdampfentwickler *M* ist aus Kupfer und wird mit einer Heizplatte aufgeheizt. Zum Regulieren des Dampfstromes dient ein Schiebewiderstand.

Tabelle 1

SiO_2 mg	Zur Photometrie angewandte Menge μg SiO_2	Gefunden μg SiO_2	Fehlbetrag μg SiO_2
1,0	20	21,0	+ 1
1,0	20	21,0	+ 1
1,0	20	22,0	+ 2
1,0	20	20,0	± 0
2,0	40	41,0	+ 1
2,0	40	40,5	+ 0,5
2,0	40	40,0	± 0
2,0	40	38,0	− 2
2,5	50	48,5	− 1,5
2,5	50	49,0	− 1
5,0	100	101,0	+ 1
5,0	100	98,0	− 2
5,0	100	99,5	− 0,5
5,0	100	99,0	− 1

Tabelle 2

SiO_2 μg	Zur Photometrie angewandte Menge μg SiO_2	Gefunden μg SiO_2	Fehlbetrag μg SiO_2
100	20	22,5	+ 2,5
50	10	15,5	+ 5,5
40	8	9,0	+ 1,0
20	4	6,0	+ 2,0
10	2	3,0	+ 1,0

Reagentien. An zusätzlichen Reagentien für die Destillationsversuche wurden gebraucht: Konz. Schwefelsäure, 10%ige NaCl-Lösung, 40%ige Flußsäure (Merck) mit bidest. Wasser 1:10 verdünnt (1 ml = 2 m Mol).

SiO_2-freie Flußsäure. Nach der Arbeitsmethode von Stegemann[13] ließ sich aus der 40%igen Flußsäure (Merck) SiO_2-freie Fluorwasserstoffsäure gewinnen.

Bestimmung. Die SiO_2-haltige Lösung kommt in den Destillationskolben. 10 ml konz. Schwefelsäure im Volumenverhältnis 1:2 mit bidest. Wasser verdünnt werden nach Abkühlen in den Destillationskolben gegossen, 3 ml Flußsäure (= 6 mMol HF) werden zugefügt, die Brücke wird auf die Bleidichtung aufgesetzt, der Eisenring aufgelegt und die Schrauben über kreuz fest angezogen. Als Vorlage dient eine mit 1 ml 10%iger NaCl-Lösung beschickte 500 ml-P.Ä.-Flasche. Der inzwischen aufgeheizte Wasserdampfentwickler wird angeschlossen, nachdem das Anisolheizbad auf 135—140° C erhitzt worden ist. Die Destillationszeit beträgt 30 min, in deren Verlauf die Temperatur auf 148° C ansteigen soll. Das Destillat wird gegen p-Nitrophenol neutralisiert und auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Aliquote Teile dienen zur photometrischen Bestimmung.

Die Ergebnisse einiger Bestimmungen von SiO_2-Mengen von 1—5 mg sind der Tab. 1 zu entnehmen.

Die Eichkurve mit der Steigung a = 0,006237 für die SiO_2-Bestimmung nach vorausgegangener Destillation zeigt Abb. 3.

Die Fehlerrechnung ergibt, daß der zusätzliche Fehler, der nach der Destillation auftritt, unter 2% liegt.

SiO_2-Mengen über 5 mg erfordern mehrmalige Destillation mit wiederholter Flußsäurezugabe und längeren Destillationszeiten bis zu insgesamt 3 Std.

Die Ergebnisse von SiO_2-Destillationen mit SiO_2-Mengen unter 1 mg bis zu 10 μg hinab zeigt Tab. 2.

Es ist also möglich, Kieselsäure von 0,01—5 mg innerhalb 30 min aus einer Lösung abzutrennen. Bei SiO_2-Mengen von 1—5 mg liegt der auftretende mittlere Fehler unter $\pm 10\%$, bei geringeren SiO_2-Mengen bis zu 0,01 mg herab wird er dagegen größer. Spuren an SiO_2 (< 10 μg) können bei der photometrischen Bestimmung, die sich an die Destillation anschließt, nicht mehr erfaßt werden, da die untere Grenze der Nachweisbarkeit bei 0,2 μg/ml liegt.

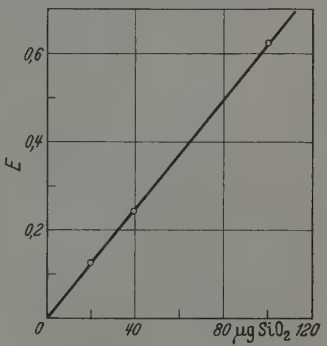


Abb. 3. Eichkurve für die Bestimmung von SiO_2 bei 660 mμ (Schichtdicke 10 mm) nach vorausgegangener Destillation

Kieselsäurebestimmung neben Titandioxyd

Wie die folgenden Versuche zeigen, besteht bei den angegebenen Destillationsbedingungen (20 ml Schwefelsäure, 30 ml Wasser, 3—5 ml Flußsäure) keine Gefahr, daß sich ein $[TiF_6]^{2-}$-Komplex bildet oder TiF_4 flüchtig wird. Das mechanische Mitreißen von TiO_2 kann bei der Anwendung von 1—2 g-Proben TiO_2 wirksam dadurch ausgeschaltet werden, daß man in der Destillationsapparatur einen Siebansatz aus Silber auf den Kolbenrand so auflegt, daß er in den Helm ragt. Es ist nicht ratsam, größere TiO_2-Einwaagen als 2 g anzuwenden, da dann trotz des Siebes TiO_2 mitgerissen werden kann. Die im Titandioxyd als Verunreinigung vorhandenen kleinen SiO_2-Mengen gehen bei 45 min dauernder Destillation quantitativ in die Vorlage über. Um *zugesetzte* SiO_2-Mengen von 1 g TiO_2 zuverlässig abzutrennen, muß man aber 60 min destillieren. SiO_2-Mengen bis zu 5 mg erfordern eine Destillationszeit von 90 min. Bei einer Einwaage von 2 g TiO_2 wird eine Destillationsdauer von 2 Std zur Abtrennung von 2 mg SiO_2 benötigt.

Versuche. Proben von 1 g TiO_2 wurden mit steigenden SiO_2-Mengen versetzt und der Destillation unterworfen. Die Reagentienzusätze betrugen 20 ml konz. Schwefelsäure, 30 ml Wasser, 5 ml Flußsäure. Unter den gleichen Bedingungen wurden mit den 1 g-Proben von Titandioxyd ohne SiO_2-Zusatz Blindwertbestimmungen durchgeführt.

Die Tab. 3 u. 4 enthalten die Ergebnisse der mit Zusätzen von 1 bis 5 mg bzw. 10—50 μg SiO_2 durchgeführten Versuche. Man erkennt aus Tab. 3, daß zur vollständigen Abtrennung von 1—2 mg Kieselsäure 60 min, zur Abtrennung von 4—5 mg Kieselsäure 90 min destilliert werden muß. Hält man die Destillationszeiten ein, so sind die Analysenergebnisse (unter Berücksichtigung der Blindwerte) nicht wesentlich ungenauer als bei den Bestimmungen der Kieselsäure in Abwesenheit von TiO_2 (Tab. 1 u. 2, S. 258).

Tabelle 3

SiO_2 mg	Minuten	Angewandte Menge μg	Gefunden μg SiO_2	Fehlbetrag μg SiO_2
1	45	100	74	— 26
2	45	100	76	— 24
1	60	40	38	— 2
2	60	80	73	— 7
2,5	60	100	94	— 6
4	60	80	69	— 11
5	60	100	78	— 22
4	90	80	76	— 4
5	90	100	95	— 5

Tabelle 4

SiO_2 μg	Minuten	Angewandte Menge μg	Gefunden μg SiO_2	Fehlbetrag μg SiO_2
50	60	10	14	+ 4
40	60	8	9	+ 1
20	60	4	7	+ 3
10	60	2	3	+ 1

Kieselsäurebestimmungen neben Al_2O_3, V_2O_5 und ZrO_2 haben wir ebenso durchgeführt wie die Versuche neben TiO_2. Auch hier sind stets Blindwerte zu bestimmen. Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Tabelle 5

Oxyd	SiO_2 mg	Minuten	Zur Photometrie angewandte Menge μg SiO_2	Gefunden μg SiO_2	Fehlbetrag μg SiO_2
1 g Al_2O_3	0,0	60	0,1	22	
1 g Al_2O_3	0,05	60	5	5	± 0
1 g Al_2O_3	1,0	60	20	13	— 7
1 g Al_2O_3	2,0	60	20	19,8	— 0,2
1 g Al_2O_3	4,0	60	40	36,0	— 4
1 g Al_2O_3	5,0	60	50	31,0	— 19
1 g Al_2O_3	5,0	90	50	49,0	— 1
1 g V_2O_5	0,0	60	0,02	20	
1 g V_2O_5	1,0	60	20	19	— 1
1 g V_2O_5	2,0	60	40	38	— 2
1 g V_2O_5	5,0	90	100	93	— 7
1 g ZrO_2	0,0	60	0,02	101	
1 g ZrO_2	0,1	60	2	2	± 0
1 g ZrO_2	1,0	60	20	20	± 0
1 g ZrO_2	2,0	60	40	35,5	— 4,5
1 g ZrO_2	5,0	90	100	91	— 9

Es ist also möglich, kleine SiO_2-Mengen durch Destillation als H_2SiF_6 in einer Silberapparatur von den angegebenen Oxyden zu trennen. Bei den Destillationen mit Al_2O_3-Zusatz müssen lediglich etwas größere Flußsäuremengen zugegeben werden, da in den sauren Lösungen ein Teil der Flußsäure von dem Al_2O_3 zu $[AlF_6]^{3-}$ gebunden wird.

Man kann aus den ausgewählten Beispielen folgern, daß diese Destillationsmethode auch bei der Bestimmung der Kieselsäure in weiteren Oxyden anwendbar sein wird, die Fluß- und Schwefelsäure nicht in stärkerem Maße binden.

Destillationen mit Metallsalz-Zusätzen. Das Destillationsverfahren kann auch dazu dienen, um Kieselsäure von Metallsalzen zu trennen. Zur Abtrennung von maximal 5 mg SiO_2 von Metallsalzen wie z.B. $CuCl_2$, $FeCl_3$, $CoCl_2$, $NiCl_2$ reichen 60 min Destillationsdauer aus.

Zusammenfassung

Die Arbeit behandelt die Abtrennung der Kieselsäure von TiO_2, Al_2O_3, V_2O_5 und ZrO_2 durch Verflüchtigung von H_2SiF_6 in einer Silberapparatur. Die anschließende photometrische SiO_2-Bestimmung erfolgt nach der Silicomolybdänblaumethode. Es ergibt sich außerdem die Möglichkeit, Kieselsäure von Metallsalzen und von weiteren Oxyden zu trennen, die Fluß- und Schwefelsäure nicht in stärkerem Maße binden.

Wir danken der Titangesellschaft m.b.H., Leverkusen, für das Überlassen der Silberapparatur und überhaupt für das große Interesse, das sie dieser Arbeit entgegengebracht hat.

Literatur

[1] Bonnier, M. E.: Bull. Soc. chim. France, Mém. (5) **17**, 365 (1950). — [2] Čelechovský, J.: Chem. Listy **48**, 391 (1954); vgl. diese Z. **145**, 60 (1955). — [3] Curry, R. P., and M. G. Mellon: Analyt. Chemistry **28**, 1567 (1956); vgl. diese Z. **159**, 150 (1957/58). — [4] Gentry, C. H. R., and L. G. Sherrington: J. Soc. chem. Ind. **65**, 90 (1946). — [5] Harel, S., E. R. Herman and A. Talmi: Analyt. Chemistry **27**, 1144 (1955); vgl. diese Z. **150**, 233 (1956). — [6] Kulling, A.: Arbeiten aus dem wiss. Lab. der Titanges. m.b.H., Leverkusen (nicht veröffentlicht). — [7] Little, J.: J. Soc. chem. Ind. **64**, 118 (1945). — [8] Pietzka, G., u. P. Ehrlich: Angew. Chem. **65**, 131 (1953); vgl. diese Z. **141**, 149 (1954). — [9] Pinsl, H.: Arch. Eisenhüttenwes. **8**, 97 (1934). — [10] Pinsl, H.: Arch. Eisenhüttenwes. **9**, 223 (1935/36); vgl. diese Z. **112**, 202 (1938). — [11] Pinsl, H.: Arch. Eisenhüttenwes. **10**, 139 (1936); vgl. diese Z. **111**, 27 (1937/38). — [12] Rozental, D., and H. C. Campbell: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **17**, 222 (1945); vgl. diese Z. **129**, 444 (1949). — [13] Stegemann, H.: diese Z. **154**, 267 (1957). — [14] Weihrich, R., u. W. Schwarz: Arch. Eisenhüttenwes. **14**, 501 (1940/41); vgl. diese Z. **124**, 435 (1942). — [15] Willard, H. H., and O. B. Winter: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **5**, 7 (1933); vgl. diese Z. **96**, 213 (1934).

Prof. Dr. P. Ehrlich, Gießen, Ludwigstraße 21

Aus dem Eduard Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Zur Anwendung von Trennsäulen in der analytischen Chemie*

Von

H. W. Kohlschütter

(Mitarbeiter: H. Getrost, G. Hofmann, H. H. Stamm)

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 25. Oktober 1958)

I. Einleitung

Wenn eine Flüssigkeit die gelösten Stoffe A und B durch eine poröse Säule transportiert (Abb. 1), dann ist die Transportgeschwindigkeit für A und B gleich, solange keine Wechselwirkungen von A oder B mit der Gerüstsubstanz stattfinden. Jede Trennwirkung der Säule beruht auf Unterschieden der Transportgeschwindigkeit, diese beruhen ihrerseits auf Unterschieden der Wechselwirkung mit der Gerüstsubstanz. Als Ursachen für diese Wechselwirkungen sind möglich:

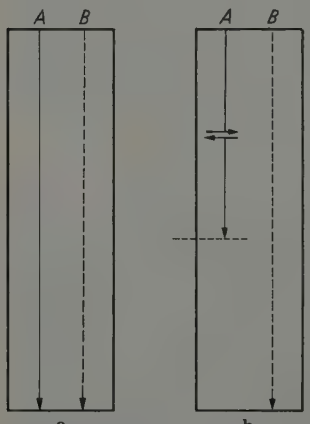


Abb. 1. Transport gelöster Stoffe. a) Ohne Wechselwirkung mit der Gerüstsubstanz; b) mit Wechselwirkung

Chemische Reaktionen
- Bildung von Oberflächenverbindungen
- Bildung neuer fester Phasen
- Ionenaustausch

Adsorption

Verteilung zwischen einer stationären und einer mobilen flüssigen Phase.

Diese Ursachen sind nicht für alle Systeme bekannt, in denen Trennwirkungen einer Gerüstsubstanz tatsächlich beobachtet werden. Sie können einzeln wirksam sein, sie können sich auch überlagern. *Bei der Ausarbeitung spezifischer Trennwirkungen gewinnen chemische Reaktionen an Bedeutung.* Wenn keine Aussage

* Vortrag, gehalten auf der Tagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker — Fachgruppe „Analytische Chemie" am 25. Oktober 1958 in Marburg/Lahn; wird durch Einzelmitteilungen ergänzt werden.

über die Ursachen einer Trennwirkung vorweggenommen werden soll, ist die allgemeine Bezeichnung „Trennsäule" (analog Trennrohr) naheliegend.

Die Eignung eines festen Stoffes als Gerüstsubstanz einer Trennsäule hängt von drei grundlegenden Eigenschaften ab:

a) Stoffart,
b) Verteilungszustand,
c) Reproduzierbarkeit des Verteilungszustandes.

a) ist die Grundlage für die möglichen Funktionen der Oberfläche.
b) bestimmt das Porensystem, insbesondere die spezifische Oberfläche und die davon abhängigen Folgeerscheinungen.
c) ist wichtig für die vergleichenden Messungen an der Säule.

Oft wird die Frage nach a) weitgehend unabhängig von der Frage nach b) oder c) behandelt: Genügt der ausgewählte und nach einem beliebigen Verfahren hergestellte feste Stoff den Forderungen b) oder c) nicht unmittelbar, dann wird dieser nachträglich, z. B. durch eine sogenannte Körnung, für die Anwendung in der Säule verbessert. Im Gegensatz dazu stehen Versuche, die Forderungen a), b) und c) durch die Bedingungen bei der Bildung, also durch den Reaktionsweg, gleichzeitig zu erfüllen. Hierbei erscheinen die Herstellung eines festen Stoffes mit bestimmter Zusammensetzung und die Herstellung dieses Stoffes in einem bestimmten Verteilungszustand als gleichwertige Aufgaben der präparativen Chemie.

In den folgenden Abschnitten werden 2 spezielle Beispiele für Trennsäulen beschrieben. Die Beschreibung der Eisenhydroxydsäule beschränkt sich auf die Gerüstsubstanz. Die Beschreibung der Silicagelsäule beschränkt sich auf die chemischen Grundlagen für die quantitative Trennung von Kationen an dieser Säule.

II. Die Eisenhydroxydsäule

Eisen(III)-hydroxyd kann hergestellt werden durch:

a) Fällung aus Lösungen:

$$Fe^{3+} \xrightarrow{+\,3\,OH^-} Fe^{III}\text{-Hydroxyd}$$

(NO_3^--Ionen lassen sich aus diesem Reaktionsprodukt leichter als SO_4^{2-}-Ionen auswaschen);

b) Ionenaustausch an kristallisiertem Eisen(III)-sulfat:

$$Fe_2(SO_4)_3 \xrightarrow{3\,SO_4^{2-} \rightleftarrows 6\,OH^-} Fe^{III}\text{-Hydroxyd}$$

(SO_4^{2-}-Ionen lassen sich aus diesem Reaktionsprodukt leichter als aus dem aus Lösung gefällten Niederschlag a) auswaschen).

Nach a) entsteht das plastische Gel. Nach b) entstehen spröde Pseudomorphosen in Form dünner Blättchen. Die Teilchengröße der Pseudomorphosen ist identisch mit der Kristallgröße des eingesetzten Sulfats.

Der Verteilungszustand innerhalb der Pseudomorphosen ändert sich bei gewöhnlicher Raumtemperatur nur langsam[8,10,11].

Die Eignung der beiden Hydroxydpräparate a) und b) als Gerüstsubstanz einer Trennsäule ist unterschiedlich. Für diesen Vergleich können die Eigenschaften herangezogen werden, die im Abschnitt 1 als grundlegend für Gerüstsubstanzen bezeichnet wurden:

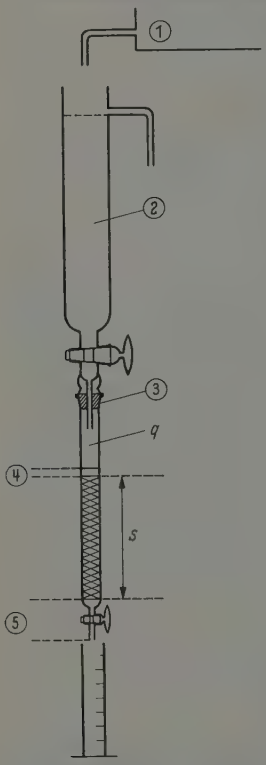


Abb. 2. Messung relativer Transportgeschwindigkeiten für Anionen

Stoffart. a) und b) sind gleich bzw. sehr ähnlich. Es können qualitativ gleiche Funktionen ihrer Oberfläche erwartet werden.

Verteilungszustand. a) und b) müssen nach dem Abschluß der Umsetzungen mit Ammoniak eine verschiedene Zahl von Operationen durchlaufen, bis sie als Gerüstsubstanzen mit konstantem Schüttvolumen und mit konstanter Durchflußgeschwindigkeit der Lösungsmittel brauchbar werden:

a) Auswaschen, Trocknen, Zerkleinern, Sieben.

b) Auswaschen (unter Umständen Trocknen).

Das Auswaschen bis zur vollständigen Entfernung der Säurereste und auch das Trocknen läßt sich für b) schneller als für a) durchführen.

O. Glemser u. G. Rieck[3] haben erfolgreich mit Präparaten nach a) gearbeitet.

Reproduzierbarkeit. Da b) weniger Operationen als a) durchlaufen muß, ist mit b) der Aufbau einer reproduzierbar arbeitenden Säule einfacher als mit a).

Einen ersten Beitrag zur Charakteristik der Eisenhydroxydsäule liefern Messungen der relativen Transportgeschwindigkeit für Anionen. Für diese Messungen ist die Säule mit dem Präparat b) aufgebaut worden.

Relative Transportgeschwindigkeiten für Anionen

Anordnung. Vgl. Abb. 2. Durch eine Säule (*s*) floß dest. Wasser (p_H etwa 6) bzw. 0,1 n Natronlauge (p_H etwa 13) mit konstanter Geschwindigkeit. Nachdem die Konstanz der Durchflußgeschwindigkeit (ml/min) festgestellt worden war, wurde der Durchfluß kurzfristig unterbrochen. Durch den Schliff bei *3* wurde 1 ml 0,2 m NaCl- bzw. Na_2SO_4- bzw. NaH_2PO_4-Lösung auf die Säule aufgegeben; beim Schließen

des Schliffs stellte sich die vorher einregulierte Durchflußgeschwindigkeit sofort wieder ein. Bestimmt wurde die Zeitdifferenz zwischen dem Eintritt der Salzlösung in die Säule und dem ersten Durchbruch der Anionen am Ausfluß der Säule (Nachweis durch Fällungsreaktionen). Die Strecken *4* und *5* waren im Verhältnis zu (*s*) klein.

Berechnung

(1) $u = s/t_1$ (2) $v = V/qt_2$ (3) $u/v = R$

(1) u = Geschwindigkeit der Anionenfront.
s = Länge der wirksamen Säule.
t_1 = Zeitdifferenz zwischen Eintritt der Anionen in die Säule und dem ersten Austritt der Anionen aus der Säule.

(2) v = Geschwindigkeit der Lösungsmittelfront.
V = Volumen Lösungsmittel, das in der Zeit t_2 durch die Säule fließt (ml/min).
q = geometrischer Querschnitt der Säule bzw. des Glasrohres (cm^2).
Die Bezeichnung „Lösungsmittel-Front" hat hier nur eine formale Bedeutung.

(3) R hat die Bedeutung eines R_f-Wertes. Da für q nur der geometrische Querschnitt, nicht der Wirkungsquerschnitt der Säule, eingesetzt wurde, konnte R Werte < 1 und > 1 erreichen.

R wurde (von G. HOFMANN) für Chlorid-, Sulfat-, Phosphationen nacheinander an ein und derselben Säule bestimmt. Dieselben Messungen wurden an drei verschiedenen Säulen ausgeführt, die mit verschieden erhitzten (20°, 50°, 100° C) Pseudomorphosen aufgebaut worden waren (vgl. Tab. 1). (Beim Erhitzen ändert sich die Teilchengröße der Pseudomorphosen nicht. Der Verteilungszustand innerhalb der Pseudomorphosen ändert sich nur wenig.)

Tabelle 1. *R-Werte für Anionen (Natriumsalze)*

pH	Anion	Temperatur der Vorbehandlung der Gerüstsubstanz		
		20° C	50° C	100° C
etwa 6	Cl	1,10	1,11	1,15
	SO_4	0,73	0,77	0,83
	PO_4	0	0	0
etwa 13	Cl	1,52	1,51	1,50
	SO_4	1,35	1,35	1,31
	PO_4	$< 0{,}4$	$< 0{,}4$	$< 0{,}4$

Tabelle 2. R_{Cl}/R_{SO_4}

pH	Temperatur der Vorbehandlung der Gerüstsubstanz		
	20° C	50° C	100° C
etwa 6 . . .	1,51	1,44	1,39
etwa 13 . . .	1,13	1,12	1,14

In jeder der 6 Versuchsreihen stuften sich die R-Werte in derselben Reihenfolge ab: $Cl > SO_4 \gg PO_4$.

Das Verhältnis der R-Werte für Chlor- und SO_4^{2-}-Ionen, (R_{Cl}/R_{SO_4}) lieferte Trennfaktoren (vgl. Tab. 2).

Bei etwa p_H 6 wurden (beinahe unabhängig von der Vorbehandlung der Gerüstsubstanz) die Chlorionen schneller als die SO_4^{2-}-Ionen durch die Säule transportiert, d. h. der Zurückhalteeffekt war für die Chlorionen geringer als für die Sulfationen. Bei etwa p_H 13 waren diese Unterschiede geringer. Bei p_H 13 wurde auch der Transport der Phosphationen nachweisbar (vgl. Tab. 1).

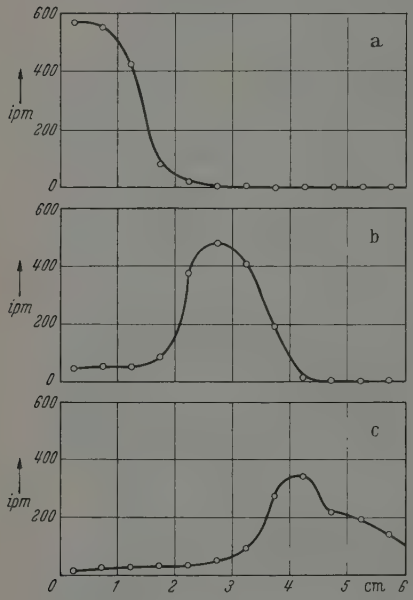


Abb. 3. Transport von Phosphationen durch eine Eisenhydroxydsäule

Der Transport der Anionen durch die Säule wird durch die Geschwindigkeit der Anionenfront noch nicht ausreichend beschrieben. Zusätzlich müssen die Zonenbreiten bestimmt werden. Diese ergeben sich indirekt aus dem Volumen Lösungsmittel, das vom ersten bis zum letzten Nachweis der Anionen in der konstant abfließenden Lösung durch die Säule fließt.

Das Gesamtbild des Transportes eines Anions (Front *und* Zonenbreite) in der Eisenhydroxydsäule kann mit radiochemischen Methoden besonders anschaulich gemacht werden. Als Einzelbeispiel dafür dient der von H. H. Stamm untersuchte Transport des Phosphations.

Anordnung. Eine NaH_2PO_4-Lösung, die mit ^{32}P indiziert war, wurde auf eine 6 cm lange Säule gegeben. Es wurde zuerst mit dest. Wasser, dann mit verd. Natronlauge nachgewaschen. Gemessen wurde die Aktivitätsverteilung in der Säule und in den Fraktionen der abfließenden Lösung.

Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 3 dargestellt. Abb. 3a zeigt die Aktivitätsverteilung (^{32}P) nach dem Aufgeben einer NaH_2PO_4-Lösung und während des Auswaschens mit dest. Wasser. Phosphat wird am oberen Rand der Säule festgehalten. Im abfließenden Waschwasser ist immer eine sehr geringe, nie ganz verschwindende, aber auch nicht zunehmende Aktivität gemessen worden. Das Maximum der Phosphatzone im oberen Ende der Säule wird praktisch nicht abgetragen. Abb. 3b und c zeigen die Wanderung der Phosphatzone durch die (senkrecht zu denkende) Säule bei fortlaufendem Auswaschen mit verd. Natronlauge. Phosphat tritt schließlich quantitativ aus der Säule aus.

Sulfat, das dem Phosphat in großem Überschuß zugesetzt worden war, wurde schon durch dest. Wasser quantitativ aus der Säule ausgewaschen. Der Nachweis dafür, daß SO_4^{2-}-Ionen an der Säule nicht zurückgehalten wurden, konnte empfindlich mit indiziertem Natriumsulfat (^{35}S) geführt werden.

Die SO_4/PO_4-Trennung mit Eisenhydroxyd ist bekannt; sie läßt sich an der Eisenhydroxydsäule mit der Gerüstsubstanz (b) besonders einfach ausführen. Sie hat praktische Bedeutung für die Aufarbeitung des im Reaktor bestrahlten Schwefels, aus dem ^{32}P gewonnen wird[1,5].

Einen weiteren Beitrag zur Charakteristik der Eisenhydroxydsäule liefern Durchflußkurven, bei deren Aufnahme die Zurückhalte-Effekte für Kationen und Anionen gleichzeitig bestimmt werden[7].

III. Die Silicagelsäule

Silicagel verdankt viele seiner interessanten Eigenschaften den Funktionen seiner SiOH-Gruppen an der Oberfläche[9]. Dies gilt auch für die Trennwirkungen der Silicagelsäule für Kationen (H. Getrost[2]).

Kautsky u. Wesslau[4] haben aus sauren Thoriumsalzlösungen Silicagel mit Thoriumionen beladen. Sie haben den Vorgang nach dem Vorbild eines Ionenaustauschs formuliert:

$$\equiv SiOH + Th^{4+} \rightleftarrows \equiv SiOTh^{3+} + H^+.$$

Daraus entstanden die Fragen: Kann eine solche Formulierung verallgemeinert werden? Beschreibt die Formulierung einen Primärvorgang oder beschreibt sie eine Bruttoreaktion? Diese Fragen lösten weitere Versuche über die Einwirkung von Silicagel auf Kationen aus.

Bindung von Kationen an den Bodenkörper Silicagel wird in sauren und in alkalischen Lösungen beobachtet. Für die Verfolgung solcher Vorgänge sind saure Lösungen bevorzugt, weil von ihnen weniger Kieselsäure von Silicagel abgelöst wird. Beispiele für Adsorption aus sauren Lösungen liefern auch die sogenannten basischen Aluminiumchloridlösungen[6]. Hier bezieht sich die Bezeichnung „basisch" nur auf die *Stöchiometrie* der Lösungen, nicht auf den p_H-Wert. Die Lösungen entstehen bei der Auflösung von Aluminium in Salzsäure bei Molverhältnissen $Al:HCl = 1:< 3$, oder bei dem Zusatz von Natronlauge zu Aluminiumchloridlösungen in Molverhältnissen $AlCl_3:NaOH = 1:< 3$.

Zur Nomenklatur:

$HCl:Al$	3	2	1
$NaOH:AlCl_3$	0	1	2
	0 —	1/3 —	2/3 — basisch

Die p_H-Werte dieser Lösungen sind konzentrationsabhängig; sie liegen im Bereich 5—1. Beim Übergang von 0-basischen zu höher-basischen

Lösungen nimmt das mittlere Molekulargewicht der gelösten Verbindungen zu. Die Lösungen enthalten Hydroxokomplexe bzw. deren Kondensationsprodukte. Bei 20° C hergestellte basische Lösungen haben die Eigenschaft, zu altern. Die Alterungsvorgänge sind bei 20° C nach längerer Zeit, bei höherer Temperatur nach kürzerer Zeit abgeschlossen. Die gealterten Lösungen sind klar, stabil und in bezug auf ihre Leitfähigkeitswerte reproduzierbar.

Zunächst wurden mit 0-basischen, mit $^1/_3$- und mit $^2/_3$-basischen Aluminiumchloridlösungen *Adsorptionsisothermen* aufgenommen. Für die 0-basischen Lösungen wurde Adsorption nur aus sehr verdünnten Lösungen gefunden. Adsorption aus den basischen Lösungen konnte über einen sehr viel größeren Konzentrationsbereich verfolgt werden; sie durchlief mit zunehmender Konzentration der Lösungen ein Maximum. Dieses Maximum erreichte bei den $^1/_3$- und bei den $^2/_3$-basischen Lösungen ungefähr dieselbe Höhe (0,1 Gramm-Atom Al je Mol SiO_2 des Bodenkörpers). Ein einfacher Zusammenhang zwischen den p_H-Werten der Lösungen und der Menge des adsorbierten Aluminiums bestand nicht. Aus dem Gesamtbild aller Adsorptionsisothermen ging hervor, daß eine Voraussetzung für die Adsorption des Aluminiums an Silicagel in der Bildung *löslicher Hydroxokomplexe* gesucht werden mußte.

Die Konzentration solcher Hydroxokomplexe hängt ab von der Stöchiometrie der Lösungen (0- bzw. $^1/_3$- bzw. $^2/_3$-basisch) und von der Aluminiumkonzentration der Lösungen. In der 0-basischen Lösung bilden sich Hydroxokomplexe nur durch Hydrolyse; mit zunehmender Aluminiumchloridkonzentration wird die Hydrolyse zurückgedrängt. In den basischen Lösungen sind Hydroxokomplexe schon durch die Stöchiometrie der Lösungen gegeben; ihre Konzentration kann zunehmen durch Hydrolyse, abnehmen durch Zurückdrängen der Hydrolyse und durch Kondensationsreaktionen. Maxima in den Adsorptionsisothermen sind die Folge davon, daß sich bei zunehmender Konzentration der Lösungen gegenläufige Vorgänge auf die Adsorption auswirken. Änderungen der Bedingungen, die eine Erhöhung der Konzentration von Hydroxokomplexen zur Folge haben können, sind mit einer Erhöhung der Adsorptionseffekte verbunden. Unter Bedingungen, unter denen nur Aquokomplexe des Kations Aluminium vorliegen können, findet keine Adsorption statt.

Die komplizierten Verhältnisse in den Aluminiumchloridlösungen finden ihr Analogon in sauren Zirkoniumsalzlösungen:

Für Zirkoniumsalzlösungen ist durch Zielen u. Connick[14] bekannt geworden, daß die Konzentration niedermolekularer Hydroxokomplexe bei zunehmender Zirkoniumkonzentration der Lösungen abnimmt; die niedermolekularen Hydroxokomplexe werden durch Kondensationsreaktionen verbraucht. Auch die Adsorptionsisothermen für Zirkonium

an Silicagel weisen dieses Maximum auf. Es liegt in dem Bereich, in dem die Konzentration niedermolekularer Hydroxokomplexe abnimmt.

Die Ergebnisse der vollständigen Stoffbilanz über alle analytisch kontrollierbaren Vorgänge bei der Adsorption von Aluminium an Silicagel aus basischen Aluminiumchloridlösungen können durch das Schema der sogenannten hydrolytischen Adsorption zusammengefaßt werden. Dieses lautet für das Beispiel einer $^2/_3$-basischen Ausgangslösung:

Hydrolyse: $Al(OH)_2Cl + H_2O \rightleftarrows Al(OH)_3 + HCl$

Adsorption: $\equiv SiOH + Al(OH)_3 \rightarrow \equiv SiOH/Al(OH)_3$

Bindung von Salzsäure: $Al(OH)_2Cl + HCl \rightarrow Al(OH)Cl_2 + H_2O$

Äquivalenzbeziehung: 1 Al $\triangleq$ 1 HCl

adsorbiert an Silicagel — zum Abbau $^2/_3$-basischer Lösung verbraucht.

Die Formulierungen $Al(OH)_2Cl$ bzw. $Al(OH)Cl_2$ geben nur *stöchiometrische* Verhältnisse in den Lösungen an. Die Formulierung $SiOH/Al(OH)_3$ enthält keine Aussage über die Art der Bindung von Aluminium an Silicagel. Die Oberflächenverbindung, die bei der Beladung von Silicagel mit Aluminium entsteht, hat den Charakter einer Säure[12,13]. Sie bildet sich durch Wechselwirkung von Aluminiumhydroxokomplexen mit den SiOH-Gruppen. Sie wird durch Salzsäure zersetzt.

Aus diesen Erfahrungen über die sogenannte Adsorption von Aluminium an Silicagel ergeben sich einfache Arbeitsmethoden zur Trennung von Kationen an der Silicagelsäule. Der Weg läßt sich am Beispiel der Al/Zn-Trennung erläutern.

Durchflußversuche mit „unendlichem" Lösungsvolumen

Verdünnte Mischlösungen $AlCl_3 + ZnCl_2$ flossen kontinuierlich durch eine Silicagelsäule. Sie wurden vor dem Zufluß durch Zusätze von Natronlauge auf die p_H-Werte

3,80 4,45 4,65 5,05

gebracht. Fortlaufend wurden in den Fraktionen der abfließenden Lösungen die Al- und die Zn-Konzentrationen bestimmt. (vgl. Abb. 4, S. 270).

Bei kontinuierlich arbeitenden Trennsäulen müssen unterschieden werden:

a) Der Bereich für das „Einfahren" der Säule (in ihm beeinflussen sich Adsorption und Desorption der gelösten Stoffe in komplizierter Weise).

b) Der eigentliche „Arbeitsbereich" der Säule (in ihm stellen sich konstante Verhältnisse ein; er liegt vor dem Bereich der Sättigung). *Die Stoffbilanz in diesem Arbeitsbereich gibt Aufschluß über die Bruttoreaktion, die sich in der Säule abspielt.*

Je höher der p_H-Wert der zufließenden Lösung eingestellt ist, um so höher basisch ist die Komponente Al; um so kleiner ist der Bruchteil Al, der von der Säule durchgelassen wird.

Diese Wirkungsweise der Säule ergibt sich aus der *Stöchiometrie* der hydrolytischen Adsorption. Die bei der Adsorption freiwerdende Säure baut die höher-basische Aluminiumchloridlösung stufenweise bis zur

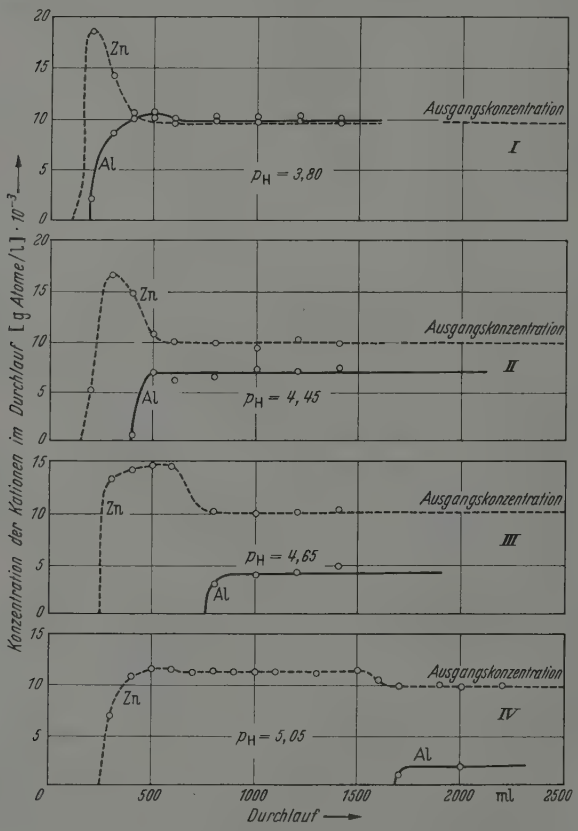


Abb. 4. Durchflußkurven von $AlCl_3/ZnCl_2$-Lösungen an der Silicagelsäule

0-basischen Aluminiumchloridlösung ab. Alle basischen Zwischenprodukte werden adsorbiert; es bleibt jeweils ein Rest $AlCl_3$, der nicht mehr adsorbiert werden kann. Diese durch die Stöchiometrie bedingten Reste sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. *Bruttoreaktionen in der Silicagelsäule*

Ausgangslösung	Reaktionsprodukte	Aluminium	
		adsorbiert	durchgelassen
$3\ AlCl_3$	$\longrightarrow\ 3\ AlCl_3$	—	3/3
$3\ Al(OH)Cl_2$	$\longrightarrow\ 2\ AlCl_3 + Al(OH)_3/SiOH$	1/3	2/3
$3\ Al(OH)_2Cl$	$\longrightarrow\ 1\ AlCl_3 + 2\ Al(OH)_3/SiOH$	2/3	1/3

Die Komponente Zn nimmt an diesen Vorgängen nicht teil.

Analytische Trennung

Die letzten Schritte zum analytischen Trennverfahren sind nun sehr einfach:

1. Das „unendliche" Volumen der $AlCl_3/ZnCl_2$-Lösung wird ersetzt durch ein endliches Volumen. In diesem wird durch Zusatz von Natronlauge $p_H > 5$ eingestellt. Nach der Aufgabe auf die Säule wird mit Wasser nachgewaschen. Dabei wird Zn als Aquokomplex schnell durch die Säule transportiert. Der nicht adsorbierte Anteil Al wandert nur sehr langsam, weil er sich langsam durch die Reaktionsfolge der hydrolytischen Adsorption bildet. Diese Reaktionsfolge besteht in

Adsorption von Hydroxokomplexen

Freigabe von Säure

Verbrauch von Säure zum Abbau noch nicht adsorbierter Hydroxokomplexe usf.

Sie endet beim Aquokomplex der 0-basischen Aluminiumchloridlösung.

2. Das endliche Volumen der $AlCl_3/ZnCl_2$-Lösung wird statt mit Natronlauge mit einem *Puffer* auf $p_H > 5$ gebracht. In der Säule kann dann auch der teilweise Abbau zu 0-basischem Aluminiumchlorid nicht mehr stattfinden. Die Komponente Al wird quantitativ von der Säule festgehalten. Sie kann nachträglich mit Säure abgelöst werden.

Anordnung. Silicagel, 0,2—0,5 mm, für chromatographische Zwecke (Merck). Säule 80 cm lang, Durchmesser 1,4 cm (Füllung etwa 50 g Silicagel). Puffer: 100 g Ammoniumacetat/Liter, Zusatz 8,5 ml konz. Essigsäure.

Mit diesem Verfahren wurden die folgenden Stoffpaare quantitativ getrennt:

Al-Mg, Al-Ca, Al-Ba, Al-Zn, Al-Ni, Al-Mn^{II}, Al-Cu;

Fe^{III}-Cu, Fe^{III}-Ni, Fe^{III}-Mn^{II}, Fe^{III}-Fe^{II}.

Mengenverhältnisse: je 100 mg Me^{III} und Me^{II}.

Für Al/Zn, Fe^{III}/Mn^{II} und Fe^{III}/Fe^{II} wurden die Mengenverhältnisse im Bereich 1 : 10 und 10 : 1 variiert.

Al bzw. Fe^{III} bildeten an der Säule festhaftende Zonen. Die Breite dieser Zonen änderte sich beim Auswaschen der Säule mit Pufferlösung und mit Wasser nicht. Nach dem Auswaschen wurden Al bzw. Fe^{III} mit Salzsäure 1:1 abgelöst.

Die Genauigkeit der Trennung wurde nur durch die Fehlergrenzen bei der Titration der getrennten Komponenten bestimmt. Zurückhalte-Fehler durch die Säule traten nicht auf.

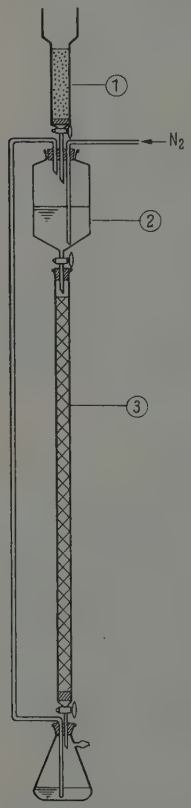


Abb. 5. Silicagelsäule mit Aufsätzen. *1* Reduktor; *2* Puffer; *3* Silicagelsäule

Für die Trennung Fe^{III}/Fe^{II} wurden die Pufferlösung und die Analysenlösung durch Stickstoff entlüftet (Abb. 5).

Die Trennung Al/Fe^{III} gelang nicht ohne Modifikation des Verfahrens. Sie wurde möglich nach Reduktion im aufgesetzten Reduktor (Abb. 5). Das dabei freiwerdende Cd bzw. Zn wurde zusammen mit Fe^{II} aus der Säule ausgewaschen.

Die Kapazität des Silicagels (Aufnahme bis zur Sättigung) ist für Fe^{III} etwas geringer als für Al; deshalb ist — unter vergleichbaren Bedingungen — die Fe^{III}-Zone breiter als die Al-Zone. Die Al-Zone kann mit Alizarin sichtbar gemacht werden. Die Färbungen der Fe^{III}-Zone lassen qualitativ erkennen, daß mehrere Teilvorgänge aufeinander folgen:

Fe^{III} mit Acetatpuffer:	Lösung: rot
Adsorbat am Silicagel	
bei der Entstehung:	rotbraun
beim Auswaschen mit Pufferlösung:	heller rotbraun
beim Auswaschen mit Wasser:	gelb
bei längerem Auswaschen:	hydroxydbraun

Keine dieser Nachbehandlungen bewirkte eine Verbreiterung oder eine Verschiebung der Fe^{III}-Zone. Auch für die Bindung des Eisens an Silicagel kann primär eine Wechselwirkung von Hydroxokomplexen mit SiOH-Gruppen angenommen werden.

Die Trennung Th/Al an der Silicagelsäule ist bei p_H 3,3 möglich.

Zusammenfassung

1. Die Anwendung von Trennsäulen für analytische oder präparative Zwecke beruht auf Untersuchungen über

a) die Wechselwirkungen der durch die Säule transportierten Stoffe mit der Gerüstsubstanz,

b) die Herstellung der Gerüstsubstanz (Stoffart, Verteilungszustand, Reproduzierbarkeit des Verteilungszustandes).

2. Am Beispiel der Eisenhydroxydsäule werden zwei Möglichkeiten für die Herstellung der Gerüstsubstanz verglichen:

a) Fällung von Eisenhydroxyd aus Lösungen,

b) Bildung von Eisenhydroxyd durch Ionenaustausch an kristallisiertem Eisensulfat.

Zur Charakterisierung der Säule werden Messungen der relativen Transportgeschwindigkeit für Chlor-, Sulfat- und Phosphationen (Anionen-Front und Zonen-Breite) benutzt. Die SO_4/PO_4-Trennung wird mit radiochemischen Methoden verfolgt.

3. Am Beispiel der Silicagelsäule wird die Adsorption von Kationen in Form von Hydroxokomplexen aus sauren Metallsalzlösungen erläutert. Es wird gezeigt, daß quantitative Trennungen solcher Kationen möglich sind, die bei $p_H < 7$ einerseits Hydroxokomplexe, andererseits Aquokomplexe bilden (Al/Mg, Zn, Cu usw. und Fe^{III}/Cu, Fe^{II}, Mn^{II} usw.).

Die Untersuchung wurde mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft ausgeführt.

Literatur

[1] Cohn, W.: Declassified U.S.A.E.C. Document MDDC-518 (1947). — [2] Getrost, H.: Diss. Techn. Hochschule Darmstadt 1958. — [3] Glemser, O., u. G. Rieck: Angew. Chem. **69**, 91 (1957). — [4] Kautsky, H., u. H. Wesslau: Z. Naturforsch. **9**b, 569 (1954). — [5] Kenny, A. W., u. W. T. Spragg: J. chem. Soc. (London) **1949**, 68, 326. — [6] Kohlschütter, H. W., u. P. Hantelmann: Z. anorg. allg. Chem. **248**, 319 (1941). — [7] Kohlschütter, H. W., u. G. Hofmann: besondere Mitteilung folgt. — [8] Kohlschütter, H. W., u. G. Kämpf: Z. Naturforsch. **13**b, 259 (1958). — [9] Kohlschütter, H. W., u. G. Kämpf: Z. anorg. allg. Chem. **292**, 298 (1957). — Kämpf, G., u. H. W. Kohlschütter: Z. anorg. allg. Chem. **294**, 10 (1958). — Kohlschütter, H. W., P. Best u. G. Wirzing: Z. anorg. allg. Chem. **285**, 236 (1956). — [10] Kohlschütter, H. W., u. H. Siecke: Z. anorg. allg. Chem. **213**, 189 (1933). — [11] Lieser, K. H., H. W. Kohlschütter u. F. Stetter: Z. Naturforsch. **13**b, 352 (1958). — [12] Milliken, T. H., G. A. Mills u. A. G. Oblad: Discuss. Faraday Soc. 8, 279 (1950). — [13] Tamele, W. M.: Discuss. Faraday Soc. 8, 270 (1950). — [14] Zielen, A. J., u. R. E. Connick: J. Amer. chem. Soc. **78**, 5785 (1956).

Prof. Dr. H. W. Kohlschütter, Eduard Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Jodometrische und colorimetrische Bestimmung von Sulfanen, elementarem Schwefel und Sulfan-Schwefelgemischen

Über Säuren des Schwefels. XVI*

Von

MAX SCHMIDT und G. TALSKY

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 1. November 1958)

Polysulfane, H_2S_x, reduzieren genauso wie das Grundglied dieser Reihe, H_2S, bicarbonatalkalische Jodlösung. Legt man einen Überschuß von Jod vor und titriert das unverbrauchte Jod nach einiger Zeit mit Thiosulfat zurück, so erhält man — wie F. FEHÉR u. Mitarb.[2] zeigen konnten — nur dann brauchbare, reproduzierbare Werte, wenn das Sulfan vor der Zugabe in CS_2 gelöst worden ist, da sonst der ausfallende Schwefel stört. Allerdings gelingt es auf diese Weise nicht, zwischen den einzelnen Sulfanen selbst zu unterscheiden, da der Jodverbrauch in allen Fällen gleich hoch ist:

$$H_2S + J_2 \rightarrow 2HJ + S \qquad (1)$$

$$H_2S_x + J_2 \rightarrow 2HJ + xS. \qquad (2)$$

Eine Vollanalyse des Sulfans, also auch die quantitative Erfassung des Polysulfidschwefels, ist daher nötig. Dazu eignet sich z. B. das von F. FEHÉR und M. BAUDLER[1] entwickelte gravimetrische Verfahren. Sie zersetzen eine eingewogene Menge Sulfan mit Hilfe von Quarzpulver durch Erhitzen auf 90° C und wägen den nach der Gleichung

$$H_2S_x \rightarrow H_2S + (x - 1)\,S \qquad (3)$$

entstehenden Polysulfidschwefel aus. Die Methode ist recht brauchbar, hat jedoch den Nachteil, daß auch der im Sulfan unter Umständen gelöste Schwefel mitbestimmt wird.

Ebenfalls von F. FEHÉR und M. BAUDLER[1] stammt eine argentometrische Bestimmungsmethode. Der bei der Zersetzung des Sulfans entstehende Schwefelwasserstoff wird mit überschüssigem $AgNO_3$ gebunden, und der Überschuß mit NH_4SCN zurücktitriert:

$$H_2S_n + 2AgNO_3 \rightarrow Ag_2S + (n - 1)\,S + 2HNO_3. \qquad (4)$$

Wie wir schon früher[3] gezeigt haben, werden Sulfane ähnlich wie Sulfanmonosulfonsäuren oder Sulfandisulfonsäuren, die alle unverzweigte,

* XV. Mitteilung: M. SCHMIDT u. H. SCHMIDBAUR: Angew. Chem. **70**, 657 (1958).

gewinkelte Schwefelketten besitzen und sich nur in der Art der Endgruppen unterscheiden, von Sulfit abgebaut nach der Gleichung

$$H_2S_x + (x - 1)\, SO_3^{2-} \rightarrow H_2S + (x - 1)\, S_2O_3^{2-}. \quad (5)$$

Wendet man einen Überschuß von Sulfit an, so verläuft der Abbau quantitativ. Man kann diese Reaktion vorzüglich zur Analyse der Sulfane heranziehen. Dieses Verfahren bietet die Möglichkeit, direkt die beständigere Lösung zu titrieren, ohne das sehr zersetzliche Sulfan selbst einwägen zu müssen. Der Schwefelwasserstoff wird als CdS oder ZnS ausgefällt und jodometrisch bestimmt; er gibt direkt die Menge des vorhandenen Sulfans an. Im Filtrat wird nach Zusatz von Formalin (um das Sulfit zu binden) das gebildete Thiosulfat bestimmt. Aus dem Verhältnis des Jodverbrauchs für das CdS und für das Thiosulfat läßt sich leicht die Art des vorliegenden Sulfans ermitteln. Dabei beeinträchtigt elementarer Schwefel nicht die Resultate; unter den angegebenen Bedingungen wird er von Sulfit nicht angegriffen. Arbeitet man dagegen nicht in heterogener, sondern in homogener Phase, dann wird gemeinsam mit dem Sulfan auch der gelöste Schwefel mit abgebaut. Man kann also auf diese Weise aus dem Mehrverbrauch an Jod für das beim homogenen Abbau gebildete Thiosulfat gegenüber dem heterogenen Abbau auf die Menge des gelösten Schwefels direkt schließen. Daß die Reaktion

$$S_8 + 8\, SO_3^{2-} \rightarrow 8\, S_2O_3^{2-} \quad (6)$$

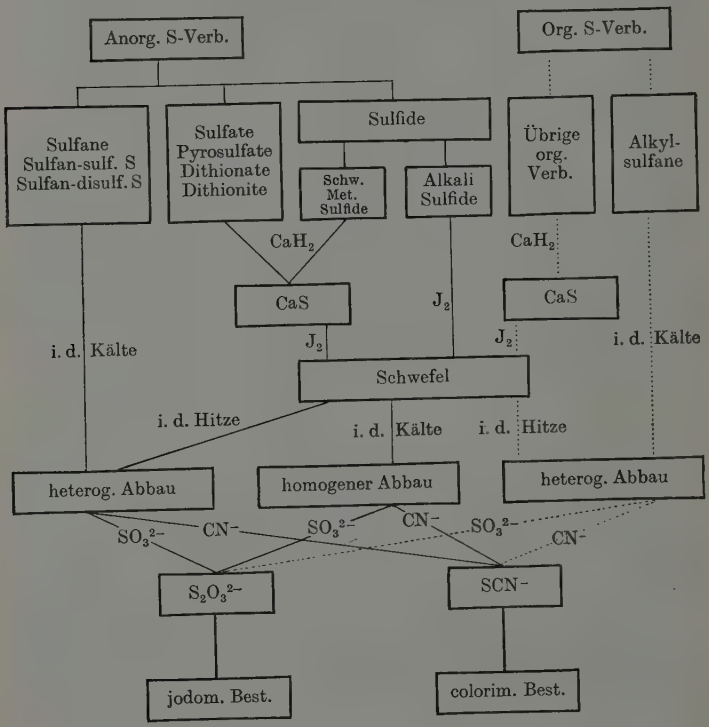
im homogenen Medium quantitativ abläuft und vorteilhaft zu einer einfachen Bestimmung des elementaren Schwefels sowie nach Reduktion mit CaH_2 und Oxydation des gebildeten Sulfids mit Jod zu Schwefel auch in anorganischen oder organischen Schwefelverbindungen herangezogen werden kann, haben wir an anderer Stelle[4] ausführlich dargelegt. Im Versuchsteil berichten wir kurz über weitere mit dieser Methode gewonnene Erfahrungen.

Für die quantitative Bestimmung von Sulfanen und Schwefel konnte nun auch ein neues colorimetrisches Verfahren ausgearbeitet werden. Bereits in unserer Mitteilung über den Abbau kettenförmiger Schwefelverbindungen[3] erwähnten wir, daß Sulfane bei Einwirkung von Alkalicyanid nach

$$H_2S_x + (x{-}1)\, CN^- \rightarrow H_2S + (x{-}1)\, SCN^- \quad (7)$$

unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Rhodanid abgebaut werden. Genaue Untersuchungen haben inzwischen ergeben, daß auch dieser Abbau in Gegenwart von einem Überschuß an Cyanid nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ abläuft. Hier kann man genauso wie beim Sulfitabbau aus dem Verhältnis der Menge H_2S zu Rhodanid auf die Menge und die Art des vorliegenden Sulfans schließen. Die Erfassung des Rhodanids erfolgte nach Überführung in $Fe(SCN)_3$ auf colorimetrischem Weg. Schwefel wird in heterogener Phase nicht angegriffen.

Besonders einfach und rasch gestaltet sich die quantitative Bestimmung des elementaren Schwefels durch homogenen Abbau mit Cyanid und colorimetrische Bestimmung des gebildeten Rhodanids. In heterogener Phase reagiert Schwefel nur in der Siedehitze mit NaCN quantitativ wie D. A. Skoog u. J. K. Bartlett[5] zeigen konnten.



In dem obenstehenden Schema sind die von uns bisher ausgearbeiteten Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Schwefel in anorganischen und organischen Verbindungen kurz zusammengefaßt.

Beschreibung der Versuche

1. Jodometrische Bestimmung von Sulfanen

a) Herstellung der Sulfanlösung. Sämtliche Geräte, mit denen Sulfane oder Sulfanlösungen in Berührung kommen, müssen vor Gebrauch gründlich mit heißer Salzsäure ausgedämpft und nach Spülen mit dest. Wasser sorgfältig im Trocken-

schrank von den letzten Spuren Feuchtigkeit befreit werden, um Zersetzung dieser alkaliempfindlichen Substanzen zu vermeiden.

1—2 g des Sulfans werden in etwa 50 ml organischem wasserfreiem Lösungsmittel gelöst und auf 100 ml aufgefüllt. Neben absolutem Äther, der in jedem Fall mit einigen Tropfen ätherischem Chlorwasserstoff zur Zerstörung des gegebenenfalls vorhandenen $NaOC_2H_5$ versetzt sein muß, eignet sich sehr gut $CHCl_3$, CH_2Cl_2 oder C_6H_6, aber auch CCl_4, welches jedoch am schlechtesten löst. Mit zunehmender Schwefelkettenlänge sind die Sulfane in den genannten Lösungsmitteln schlechter löslich, dagegen leicht in CS_2. Oft genügt es schon, etwa 30—40% CS_2 als Lösungsvermittler zuzusetzen. In diesem Fall ist die Bestimmung eines Blindwertes empfehlenswert.

b) Heterogener Sulfitabbau. Zu 30 ml Na_2SO_3-Lösung (4 g in 100 ml Wasser), die man zweckmäßig jeweils frisch bereitet, füge man 1—3 ml der Sulfanlösung, bedeckt den Titrierkolben mit einem Uhrglas und schüttelt gut durch, bis die vorübergehende Gelbfärbung verschwunden ist. Die Zugabe der Sulfanlösung muß tropfenweise unter gutem Umschwenken erfolgen, da sich sonst elementarer Schwefel abscheidet und die Lösung trübt. Bei rascher Zugabe des Sulfans dominiert nämlich die nach der Gleichung

$$H_2S_x \xrightarrow{OH^-} H_2S + (x-1)\,S$$

verlaufende Zersetzung im alkalischen Gebiet. Die Gefahr der Schwefelabscheidung ist bei Verwendung von Äther als Lösungsmittel am größten. Reagiert die Sulfanlösung sauer, so muß man etwas $NaHCO_3$ der Sulfitlösung zugeben, um einen Abbau im schwach alkalischen Gebiet zu gewährleisten. Nach 10—15 min werden etwa 0,5 g $CdCO_3$ oder $ZnCO_3$ zugegeben. Nach weiteren 10—15 min filtriert man den Niederschlag ab und wäscht ihn gut mit Wasser aus. Im Filtrat befindet sich das gebildete Thiosulfat neben überschüssigem Sulfit, das man durch Zugabe von etwa 10 ml einer 35%igen wäßrigen Formalinlösung bindet. Dann werden 1—2 ml Eisessig und etwas Stärkelösung zugegeben und das Thiosulfat rasch mit 0,1 n oder 0,01 n Jodlösung titriert. Der Filterrückstand, der aus CdS bzw. ZnS und überschüssigem Carbonat besteht, wird samt dem Filter zu überschüssiger salz- oder schwefelsaurer Jodlösung gegeben und das Gefäß gut geschüttelt. Nach 10—15 min, wenn alles Carbonat gelöst ist, titriert man den Jodüberschuß mit Thiosulfat zurück.

c) Die Kettenlänge x des Sulfans H_2S_x berechnet sich aus der Formel

$$x = 2\,\frac{\text{ml 0,1 n Jod für } S_2O_3^{2-}}{\text{ml 0,1 n Jod für } H_2S} + 1.$$

Der im Sulfan etwa vorhandene Schwefel wird nach dieser Methode nicht abgebaut (Beleganalysen vgl. Tab. 1).

Tabelle 1

Probe	Sulfan ml	Schwefel mg	heterogener Abbau		x in H_2S_x
			$S_2O_3^{2-}$ (mMol)	H_2S (mMol)	
1a	3	—	1,634	0,554	3,94
b	3	—	1,631	0,555	3,94
c	3	—	1,605	0,551	3,91
2a	3	10,21	1,627	0,550	3,96
b	3	20,09	1,609	0,554	3,90

Lösungsmittel: Chloroform.

2. *Jodometrische Bestimmung von Schwefel*

Homogener Sulfitabbau. 1—3 ml einer 0,3—0,5%igen Lösung von Schwefel in Chloroform (das sind 10—15 mg Schwefel) werden zu 30 ml einer 4%igen wäßrigen Natriumsulfitlösung gegeben. Zusatz von etwa 100 ml Aceton oder 50 ml Methanol bzw. Äthanol bewirkt Homogenisierung der beiden Phasen. In dieser homogenen Phase reagiert der Schwefel bereits innerhalb von 30 sec quantitativ mit Sulfit unter Bildung von Thiosulfat. Ist die Schwefellösung ungefähr 1%ig, so darf man entsprechend nur 1 ml analysieren, da sonst der Schwefel zum Teil ausfällt und nicht mehr quantitativ abgebaut wird.

Nach Beendigung dieser Reaktion gibt man 10 ml einer 35%igen Formalinlösung zu, verdünnt mit 500 ml Wasser, säuert mit 2 ml Eisessig an und titriert das Thiosulfat nach Zusatz von Stärkelösung rasch mit 0,1 n oder 0,01 n Jodlösung. Die Verdünnung mit Wasser ist erforderlich, weil die Stärke sonst in Gegenwart von Aceton oder Alkohol mit Jod keine Blaufärbung gibt.

Berechnung. 1 ml 0,1 n Jodlösung entspricht 3,20 mg Schwefel.

Tab. 2 enthält die Ergebnisse von nach diesem Verfahren ausgeführten Analysen.

Tabelle 2

Probe	ml	mg S theor.	mMol $S_2O_3^{2-}$	mg S gef.	Bemerkungen
3a	3	30,00	0,830	26,56	Schwefel teilweise ausgefallen
b	2	20,00	0,606	19,39	„ „ „
c	1	10,00	0,316	10,11	kein Schwefel ausgefallen
4a	3	10,00	0,310	9,92	kein Schwefel ausgefallen
b	3	10,00	0,314	10,04	„ „ „

Bei genauen Analysen ist die Bestimmung eines Blindwertes unerläßlich, da die zugesetzten Reagentien auch etwas Jod (durchschnittlich 0,1—0,2 ml 0,1 n Lösung) verbrauchen. Das Verdünnen mit Wasser erübrigt sich, wenn man Polyviol (= 5 ml einer 5%igen wäßrigen Polyvinylalkohollösung) an Stelle von Stärke als Indicator verwendet.

Außer $CHCl_3$ wurden auch CH_2Cl_2, Benzol und CCl_4 als Lösungsmittel für Schwefel verwendet. CS_2 ist dagegen wegen der Bildung von Thiocarbonaten für den homogenen Abbau ungeeignet und nur beim heterogenen Sulfitabbau zu gebrauchen. Natürlich muß die Menge des Homogenisierungsmittels bei Wechseln des Lösungsmittels von Fall zu Fall variiert werden.

Tabelle 3

Probe	ml	mg S theor.	mMol $S_2O_3^{2-}$	mg S gef.
5a	1	4,00	0,122	3,90
b	2	8,00	0,251	8,03
c	3	12,00	0,374	11,97
d	4	16,00	0,481	15,39

Eine neue Arbeitsweise hat sich besonders bei Verwendung von CCl_4 als Lösungsmittel gut bewährt; nach dem bisherigen Verfahren war die schlechte Mischbarkeit mit Methanol störend und man mußte mit Aceton homogenisieren. Einfacher ist folgende Methode, die man in jedem Fall anwenden kann:

1—3 ml organische Schwefellösung werden in 45 ml Methanol gelöst, hierauf werden langsam unter Umschwenken 30 ml einer 4%igen wäßrigen Na_2SO_3-Lösung zugetropft. Etwa ausfallendes Sulfit stört nicht den Abbau. Nachdem die Lösung farblos geworden ist, spätestens nach 2—3 min, werden 10 ml wäßriges Formalin (35%ig), 2 ml Eisessig und 5 ml einer 5%igen Polyviollösung zugesetzt, das Thiosulfat wird mit Jod titriert. Verwendet man Stärke als Indicator, so muß man vorher mit 500 ml Wasser verdünnen, da sonst der Umschlagspunkt nur unscharf zu erkennen ist (Tab. 3).

3. Jodometrische Bestimmung von Sulfanen und Schwefel nebeneinander

a) Methode. Das Sulfan-Schwefelgemisch, das unter Einhaltung der unter 1a angegebenen Vorsichtsmaßnahmen gelöst worden ist, wird einmal mit Sulfit in heterogener Phase genauso wie reines Sulfan abgebaut. Zum anderen führt man den homogenen Abbau durch.

1 ml der etwa 1—2%igen Sulfan-Schwefellösung wird unter stetem Umschwenken tropfenweise zu einem Gemisch von 30 ml 4%ig wäßriger Na_2SO_3-Lösung und 45 ml Methanol zugegeben. Die Vereinigung von Sulfit und Methanol muß ebenfalls vorsichtig erfolgen, damit nicht Na_2SO_3 ausfällt. Nachdem die gelbliche Färbung verschwunden ist (nach etwa 5—10 min), fügt man reines $CdCO_3$ dazu. Besser ist eine nach S. 282 hergestellte Aufschlämmung von $Cd(OH)_2$. Nach 10 bis 15 min wird filtriert, der CdS-Niederschlag in überschüssige schwefelsaure Jodlösung gespült und mit Thiosulfatlösung zurücktitriert. Im Filtrat wird das gebildete $S_2O_3^{2-}$ nach Zusatz von 10 ml konz. Formalin 2 ml Eisessig, 500 ml Wasser und Stärke mit Jodlösung bestimmt.

b) Berechnung. Aus dem gefundenen Schwefelwasserstoff ergibt sich direkt die vorhandene Menge Sulfan. Den Schwefelgehalt erhält man aus der Differenz der Thiosulfatmenge, die bei homogenem und heterogenem Abbau entsteht (siehe auch 6d).

c) Beleganalysen vgl. Tab. 4.

Tabelle 4

Probe	ml	theor. Werte		homogener Abbau		heterog. A.	gefunden	
		Sulfan (mMol)	Schwefel (mMol)	$S_2O_3^{2-}$ (mMol)	H_2S (mMol)	$S_2O_3^{2-}$ (mMol)	Sulfan (mMol)	Schwefel (mMol)
6a	3	0,553	0,315	1,634	0,547	1,325	0,547	0,309
b	3	0,553	0,315	1,631	0,555	1,314	0,555	0,317
c	3	0,553	0,315	1,625	0,550	1,313	0,550	0,312

Die theoretischen Werte wurden durch Titration der reinen Sulfanlösung vor Vereinigung mit der Schwefellösung erhalten.

4. Colorimetrische Bestimmung von Sulfanen

a) Heterogener Cyanidabbau. 1 ml der nach 1a (S. 276) hergestellten Sulfanlösung wird langsam, tropfenweise zu 10 ml einer 10%igen KCN- oder NaCN-Lösung, die man mit 5 ml dest. Wasser verdünnt, unter Umschwenken eingetragen. Nachdem die vorübergehend auftretende Gelbfärbung praktisch verschwunden ist, wird durch Zugabe von 0,3—0,5 g $CdCO_3$ oder $ZnCO_3$ der gebildete Schwefelwasserstoff gebunden. Nach weiteren 15 min, während denen man gelgentlich gut umschwenkt, wird filtriert, das Filtrat in einem 100 ml-Meßkolben aufgefangen und das Filter sorgfältig ausgewaschen. Man säuert das Filtrat nun mit 20 ml 2n Salzsäure an, fügt 1 ml 1 m $FeCl_3$-Lösung dazu und füllt auf 100 ml auf. Die gebildete $Fe(SCN)_3$-Färbung wird mit einer Standard-Eisenrhodanidlösung im Photometer oder auch in einem einfachen Colorimeter verglichen und daraus die Menge SCN^- berechnet.

Die Sulfidbestimmung im Niederschlag erfolgt jodometrisch nach S. 277.

b) Herstellung der Standard-Eisenrhodanidlösung. 10 ml wäßrige 10%ige Cyanidlösung werden mit 5 ml Wasser, 20 ml 2n Salzsäure sowie 1 ml 1 m $FeCl_3$-Lösung versetzt. Durch Zugabe einer genau gemessenen Menge 0,1n NH_4SCN- oder KSCN-Lösung versucht man einen der Probe ähnlichen Farbton zu erreichen, wozu meist

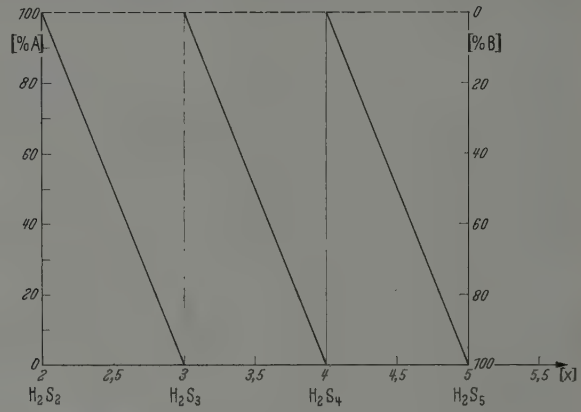


Abb. 1. Mischungsverhältnisse zweier Sulfane H_2S_x mit nicht ganzen Werten von x

2—3 ml ausreichen. Schließlich wird auf 100 ml mit dest. Wasser oder Methanol aufgefüllt. Es empfiehlt sich, die Standardlösung nicht länger als 12 Std aufzubewahren.

Die Kettenlänge x des Sulfans H_2S_x wird nach 1 c (S. 277) berechnet.

c) Berechnung. Gehalt an Sulfan: Diesen Wert erhält man direkt aus der für das CdS verbrauchten Menge Thiosulfat. 1 ml 0,1n Jodlösung entspricht 0,05 mMol-Sulfan.

d) Das Mischungsverhältnis von 2 Sulfanen bei nicht ganzen Werten von x läßt sich leicht aus den Kurvenscharen in Abb. 1 ablesen.

e) Beleganalysen vgl. Tab. 5.

Tabelle 5

Probe	ml	mg H_2S_x theor.	SCN^- (mMol in 100 ml)	H_2S (mMol)	x (in H_2S_x)	mg H_2S_x gef.
7a	0,5	10,07	0,156	0,150	2,04	10,09
b	0,5	10,07	0,153	0,149	2,03	9,98
c	1,0	20,14	0,305	0,303	2,01	19,49
d	1,0	20,14	0,308	0,304	2,01	20,16
e	1,0	20,14	0,310	0,305	2,02	20,30
f	1,5	30,21	0,456	0,451	2,01	29,90
8a	0,5	10,11	0,206	0,102	3,02	10,06
b	1,0	20,21	0,413	0,203	3,04	20,11
c	1,0	20,21	0,410	0,202	3,03	19,99
d	2,0	40,42	0,801	0,395	3,03	39,09
9a	0,5	12,84	0,225	0,159	2,42	12,63
b	1,0	25,69	0,457	0,323	2,42	25,66

Bei Probe 7 (H_2S_2) und Probe 8 (H_2S_3) wurde $CHCl_3$ als Lösungsmittel verwendet, bei Probe 9 (Sulfangemisch) $CHCl_3$ mit 30% CS_2. Die Zahlen sind Mittelwerte aus je 3 Messungen von Hell auf Dunkel und Dunkel auf Hell.

5. Colorimetrische Bestimmung von Schwefel

a) Herstellung der Schwefellösung. Man löst eine genau gewogene Menge Schwefel, zweckmäßig 0,5 bis 1 g, in 100 ml $CHCl_3$ und verwendet maximal 2 ml je Bestimmung. Die absolute Menge soll 20 mg nicht übersteigen, da sonst ein Teil des Schwefels ausfällt und zu fehlerhaften Resultaten führt.

Außer $CHCl_3$ eignen sich auch CH_2Cl_2, Äther, CCl_4 u. ä. als Lösungsmittel; in diesem Fall muß man aber durch Variieren der Abbaumethode für das Bestehen der homogenen Phase sorgen. CS_2 wird in homogenem Medium von Alkali unter Bildung von Thiocarbonaten angegriffen, die auch Jod verbrauchen, CS_2 ist daher für diese Methode unbrauchbar.

b) Homogener Cyanidabbau. 5 ml 10%ige KCN-Lösung und 50 ml Methanol werden in einem 100 ml-Meßkolben gemischt, mit 1 ml einer ungefähr 1%igen Lösung von Schwefel in Chloroform unter Umschwenken tropfenweise versetzt. Nach etwa 1 min, wenn die gelbe Färbung verschwunden ist, fügt man 10 ml 2 n Salzsäure sowie 0,5 ml $FeCl_3$-Lösung dazu, füllt mit dest. Wasser auf 100 ml auf. Die entstehende $Fe(SCN)_3$-Färbung wird nun mit einer geeigneten Standardlösung im Colorimeter verglichen. Liegt der Schwefel z. B. in CCl_4 gelöst vor, so arbeitet man genauso wie oben angegeben, füllt jedoch an Stelle von Wasser mit Methanol auf. Die andernfalls entstehende Trübung würde die Resultate verfälschen.

c) Berechnung. Aus der durch Colorimetrieren ermittelten Konzentration an SCN^- in 100 ml läßt sich direkt der Schwefelgehalt berechnen. 1 ml 0,1 n SCN^--Lösung entspricht 0,1 mMol oder 3,20 mg Schwefel.

d) Beleganalysen vgl. Tab. 6.

Tabelle 6

Probe	ml	mg S theor.	SCN^- (mMol in 100 ml)	mg S gef.
10a	0,5	5,06	0,159	5,09
b	1,0	10,12	0,323	10,32
c	1,0	10,12	0,313	10,00
d	1,0	10,12	0,314	10,05
e	2,0	20,24	0,631	20,19
11a	1,0	4,00	0,128	4,09
b	2,0	8,00	0,246	7,87
c	2,0	8,00	0,252	8,06
d	3,0	12,00	0,374	11,97

Bei Probe 10 wurde der Schwefel in $CHCl_3$, bei Probe 11 in CCl_4 gelöst.

6. Colorimetrische Bestimmung von Sulfanen und Schwefel nebeneinander

a) Die Herstellung der Lösung erfolgt wie unter 5a angegeben. Als Lösungsmittel eignen sich $CHCl_3$, CH_2Cl_2, CCl_4, Äther u. ä. Schwefelkohlenstoff ist aus den unter 5a angeführten Gründen zum Lösen unbrauchbar. Im übrigen sind die gleichen Vorsichtsmaßnahmen wie unter 1a (S. 276) zu beachten.

b) Homogener Cyanidabbau. 1—3 ml schwefelhaltige Sulfanlösung ($CHCl_3$ als Lösungsmittel) werden unter gutem Umschütteln in eine Mischung von 10 ml 10%iger KCN-Lösung, 5 ml H_2O und 45—50 ml Methanol eingetropft. Nachdem

die Lösung nach etwa 10—15 min praktisch farblos geworden ist, bindet man mit Hilfe von $CdCO_3$ den H_2S und filtriert. Man säuert nun das in einem 100 ml-Meßkolben aufgefangene Filtrat mit 20 ml 2 n Salzsäure an, gibt 1 ml 1 m $FeCl_3$-Lösung und füllt mit Methanol auf 100 ml auf. Man kann auch zuerst den Abbau in heterogener Phase durchführen und nach Entfärbung mit Methanol homogenisieren.

Die Vergleichslösung enthält außer dem Sulfan die gleichen Mengen Reagentien. 2—3 ml NH_4SCN-Lösung reichen meist aus, um einen ähnlichen roten Farbton wie bei der zu untersuchenden Probe hervorzurufen. Sollte es vorkommen, daß die erhaltene Menge H_2S beim homogenen Abbau geringer als beim heterogenen Abbau ist, so ist dies auf das verwendete $CdCO_3$ zurückzuführen, welches in diesem Fall noch CdO enthält und sich daher nur schwer mit H_2S umsetzt. Sicher umgeht man diese Störung, wenn man an Stelle von $CdCO_3$ frisch gefälltes $Cd(OH)_2$ verwendet, das man sich aus 0,2—0,3 g $CdSO_4$, gelöst in 5 ml H_2O, und etwa 5 ml 2 n Natronlauge bereitet.

c) Heterogener Cyanidabbau. Man verfährt wie unter 4a für schwefelfreie Sulfane angegeben.

d) Berechnung. Gehalt an Sulfan: Aus der Menge des gefundenen H_2S läßt sich direkt die Sulfanmenge ermitteln.

1 ml 0,1 n Jodlösung entspricht 0,05 mMol Sulfan.

Schwefelgehalt: Dieser berechnet sich aus der Differenz der Rhodanidmengen, die beim homogenen bzw. heterogenen Cyanidabbau entstehen (6b—6c).

1 ml 0,1 n SCN^--Lösung entspricht 0,1 mMol Schwefel.

Die Kettenlänge x des Sulfans ergibt sich aus dem heterogenen Abbau nach der unter 1c, S. 277 angegebenen Formel.

e) Beleganalysen vgl. Tab. 7.

Tabelle 7

Probe	ml	mg H_2S_x theor.	mg S theor.	homogener Abbau		heterog. Abbau		x	H_2S_x gef. (mg)	S gef. (mg)
				SCN^- (mMol)	H_2S (mMol)	SCN^- (mMol)	H_2S (mMol)			
12a	1	10,11	5,06	0,368	0,103	0,207	0,104	2,99	10,15	5,15
b	2	20,22	10,12	0,729	0,205	0,415	0,204	3,03	20,19	10,05
c	3	30,33	15,18	0,996	0,302	0,601	0,298	3,01	29,29	10,82
13a	2	30,33	5,06	0,785	0,310	0,628	0,308	3,03	30,47	5,02
b	2	30,33	5,06	0,783	0,301	0,621	0,303	3,05	30,18	5,18
c	3	45,49	7,59	0,961	0,403	0,778	0,408	2,90	38,68	5,86

Probe 12 wurde durch Mischen von Probe 8 und 10 (Tab. 5 und 6) im Verhältnis 1:1, Probe 13 durch Mischen im Verhältnis 2:1 hergestellt.

Zusammenfassung

Sulfane werden durch überschüssiges Cyanid quantitativ zu H_2S und Rhodanid abgebaut, welches man als $Fe(SCN_3)$ colorimetriert. Die Genauigkeit dieses Verfahrens beträgt je nach Art des Sulfans und den Versuchsbedingungen $\pm$ 1 bis $\pm$ 3%. Ebenso läßt sich das aus Schwefel durch homogenen Cyanidabbau entstehende Rhodanid colorimetrisch erfassen. Mit einem einfachen Colorimeter kann man leicht eine Genauigkeit von $\pm$ 1% erreichen. Durch geeignete Kombination beider Methoden kann man Sulfan-Schwefelgemische analysieren. Weiter wird über Erfahrungen mit dem bereits früher beschriebenen Sulfitabbau berichtet.

Literatur

[1] Fehér, F., u. M. Baudler: Z. anorg. allg. Chem. **255**, 316 (1948). — [2] Fehér, F., H. Klug u. L. Emmerich: Z. anorg. allg. Chem. **260**, 273 (1949). — [3] Schmidt, M., u. G. Talsky: Chem. Ber. **90**, 1673 (1957). — [4] Schmidt, M., u. G. Talsky: Chem. Ber. **90**, 1683 (1957). — [5] Skoog, D. A., u. J. K. Bartlett: Analyt. Chemistry **27**, 369 (1955); vgl. diese Z. **149**, 207 (1956).

Priv.-Doz. Dr. M. Schmidt, München 2, Sophienstraße 10,
Inst. f. Anorg. Chemie der Universität

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Über die Mikrobestimmung von aktivem Wasserstoff in schwer löslichen Verbindungen berichten G. W. Perold und J. M. Snyman, geb. Theron[1]. Als Lösungsmittel wird *1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (Kairolin)* vorgeschlagen. Als Manometerflüssigkeit wird Paraffinöl (Kp 340—360° C/650 Torr) verwendet. — *Herstellung von Methyltetrahydrochinolin.* 60 g Chinolin-jodmethylat werden in 600 ml Äthanol gelöst und bei Raumtemperatur mit 0,6 g Platinoxyd bei einem Druck von etwa 7 at 5 Std hydriert. Das entstandene Hydrojodid wird aus Äthanol umgelöst (Fp 166 –168° C). Nach Zugabe von Kalilauge wird die freie Base abgetrennt und destilliert (Kp 129—139° C/17 Torr). — *Arbeitsweise.* Die Probe wird im kurzen Schenkel des Zerewitinoff-Gefäßes in 0,2 ml Kairolin gelöst. In den langen Schenkel werden 0,5 ml Grignardreagens (in Di-n-butyläther) und 0,3 ml Kairolin gegeben und die Bestimmung bei 36° C durchgeführt.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 225—227. S. A. Iron and Steel Ind. Corp., Ltd., Pretoria (Südafrika). G. Kainz

Quecksilber in organischen Verbindungen bestimmen B. C. Southworth, J. H. Hodecker und K. D. Fleischer[1] chelatometrisch nach Verbrennung der Einwaage in einer Sauerstoffatmosphäre unter den von W. Schöniger[2] angegebenen Bedingungen. — *Arbeitsweise.* In einen durch Schliffstopfen verschließbaren 300 ml-Erlenmeyer-Kolben gibt man 3 ml konz. Salpetersäure und ersetzt die Luft durch Sauerstoff. Sodann befestigt man eine in Filtrierpapier gewickelte Mikro- oder Halbmikroeinwaage von 2—4 bzw. 10—40 mg an einem in den Stopfen eingeschmolzenen Platindraht, zündet das Papier an und taucht es in den Kolben. Nach der Verbrennung liegt das Quecksilber teils als Hg^{2+}- und Hg_2^{2+}-Ion, teils als Metall vor. Um es durch die Salpetersäure vollständig zu Hg^{2+} zu oxydieren, läßt man den Kolben 30 min stehen. War die Analysensubstanz chlorhaltig, so kocht man unter Rückfluß, um Hg_2Cl_2 zu zersetzen. Man verdünnt mit Wasser, stumpft die Säure mit Natronlauge bis etwa p_H 2 ab, puffert mit soviel 20%iger Natriumacetatlösung, daß am Ende eine 0,2 m Lösung entsteht, erhöht den p_H-Wert weiter auf 7,5, wo noch kein Hg gefällt wird, vollständige Komplexbildung aber schon möglich ist, und titriert amperometrisch (rotierende Platinelektrode gegen gesätt. Kalomelelektrode) mit 0,001 bzw. 0,01 n Äthylendiamintetraessigsäure. Bei

Hg-Gehalten von 38 bis über 50% in definierten Verbindungen weichen die Ergebnisse nur um etwa 1% von den theoretischen Werten ab.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1152—1153 (1958). Sterling-Winthrop Res. Inst., Rensselaer, N.Y. (USA). — [2] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 123; **1956**, 869; vgl. diese Z. **150**, 306 (1956); **154**, 158 (1957). F. Neumann

Eine Methode zur schnellen Bestimmung von Quecksilber und Phosphor in quecksilberorganischen Verbindungen beschreibt G. Baluja Marcos[1]. Das Verfahren beruht auf der Oxydation zu Hg^{2+}- und PO_4^{3-}-Ionen, von denen das erste volumetrisch mit KSCN, das zweite colorimetrisch bestimmt wird. Die Fehlergrenze liegt bei $\pm$ 1% für Hg und $\pm$ 3% für P. — *Ausführung.* Man erhitzt 20 bis 25 mg Probe im Kjeldahl-Kolben mit 30 Tr. Schwefelsäure unter den üblichen Vorsichtsmaßnahmen. Wenn die Lösung gelbbräunlich geworden ist, fügt man nach kurzem Abkühlen vorsichtig 1 Tr. 40 vol-%ige Wasserstoffperoxydlösung zu, erwärmt und erneuert die Zugabe. 3 Tr. mögen im allgemeinen zur Entfärbung der Flüssigkeit ausreichend sein. Die Erhitzungszeit beträgt $^1/_2$ Std oder länger, je nach der Substanz. Man läßt abkühlen, und verdünnt auf ein Volumen von 20—30 ml, so daß sich der entstandene weiße, kristalline Niederschlag auflöst. Man fügt 1 Tr. 5%ige $KMnO_4$-Lösung zu, schüttelt bis zum Entfärben und tropft weiter zu, bis eine leicht rosa Färbung bestehen bleibt. Danach wird der Überschuß mit möglichst wenig 20%iger Wasserstoffperoxydlösung zerstört. Zur klaren und durchsichtigen Lösung fügt man 3—4 Tr. einer 0,5 m Ammoniumeisen(III)-sulfatlösung zu und titriert das Hg^{2+}-Ion mit 0,02 n Kaliumthiocyanatlösung. (Dabei ist auf gutes Licht zu achten, dest. Wasser ist stets neben den Versuch als Vergleichsflüssigkeit zu stellen.) — Nach der Hg-Bestimmung wird die Lösung mit 30%iger Natronlauge neutralisiert und ausfallendes Fe-Hydroxyd mit wenig Salzsäure gelöst. Zur Beseitigung der meist vorhandenen Färbung gibt man tropfenweise 5%ige $KMnO_4$-Lösung zu, bis eine schwach rosa Färbung 5 min bestehen bleibt. Der Überschuß wird mit möglichst wenig 20%iger Wasserstoffperoxydlösung (2—3 Tr.) weggenommen. Die klare durchsichtige Lösung wird in einem Meßkolben auf eine bestimmtes Volumen aufgefüllt. Ein passender aliquoter Teil (1 ml oder mehr) dient zur colorimetrischen Phosphatbestimmung als Molybdänblau nach der Arbeitsweise von A. P. Briggs[2].

[1] An. Real Soc. espaň. Física Quím., Ser. B. **54**, 291—296 (1958). — [2] J. biol. Chemistry **59**, 255 (1924); vgl. diese Z. **70**, 206 (1927). Irmgard Pfitzer

Zur Bestimmung von Kohlenstoff in kleinen Mengen fester organischer Substanzen, die sich auf den Elektroden und den Wandungen einer Entladungsröhre abgesetzt haben, läßt man nach A. W. Tickner[1] in das Rohr Sauerstoff bis zu einem Druck von 1 mm Hg einströmen. Das Rohr wird außen mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Entladung wird bis zum sichtbaren Verschwinden der Substanz bzw. bis zur Konstanz des Sauerstoffdruckes durchgeführt, was einige Minuten dauert. Nachdem der Sauerstoff abgepumpt worden ist, wird das Rohr auf —78°C erwärmt und das entweichende Gas, das zum großen Teil aus Kohlendioxyd besteht, mit dem Massenspektrometer untersucht. Das Gas enthält immer etwas Sauerstoff, für dessen Vorkommen noch keine einleuchtende Erklärung gefunden worden ist. Das Verfahren ist an bekannten Mengen ($12-17 \cdot 10^{-6}$ g-Atomen C) verschiedener Substanzen (Graphit, Polyäthylen, o-Terphenyl, Zucker) getestet, wobei 95—101% der Sollwerte an Kohlenstoff gefunden werden. Das Verfahren wird sich allgemein zur Bestimmung des C- und H-Gehaltes von organischen Substanzen eignen, die sich an schwer zugänglichen Orten abgesetzt haben.

[1] Canad. J. Chem. **36**, 718—720 (1958). Nat. Res. Council, Ottawa (Canada). H. Zimmer

Silicium in organischen Siliciumverbindungen kann nach J. Radell, P. D. Hunt, E. C. Murray und W. D. Burrows[1] spektrochemisch bei 6347 und 6371 Å mit dem Todd Spectranal Modell B[2] nachgewiesen werden. Die Verff. unterscheiden für die qualitative Bestimmung 3 Gruppen. Die erste Gruppe *(Mono- und Dialkylsilane, Alkoxysilane)* wird in folgender Weise behandelt: Man gibt 2—4 Tr. oder etwa 30 mg der Probe und 2 ml Trägerlösung (1 g KNO_3 + 10 ml konz. HNO_3 + 90 ml Wasser) in das Anregungsgefäß (3×18 cm Reagensrohr, Platinelektroden). Die Erregerelektrode befindet sich 2 mm unter der Oberfläche, die Gegenelektrode am Gefäßboden. Die emittierten Linien bei 6347 und 6371 Å werden mit einem geeichten Langwellen-Spektroskop (Bausch und Lomb) gemessen. Für die Untersuchung der zweiten Gruppe (*Triarylsilanole*, die meisten *Tetraarylsilane* und *Peraryldisilane*) wird die Probe in 1 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst, mit 2 ml der oben angegebenen Trägerlösung überschichtet und die Emission bei maximaler Anregungsenergie des Gerätes wie oben gemessen. Verbindungen der dritten Gruppe (*Tetraarylsilane* mit 4 gleichen Arylgruppen) sind unter den angeführten Bedingungen nicht auf Silicium zu analysieren.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1280—1281 (1958). Wright-Patterson Air Force Base, Ohio (USA). — [2] Todd Scientific Co., Springfield, Pa., Bull. 140. H. Specker

Stickstoff. *Ein spezifischer Nachweis in organischen und anorganischen Verbindungen* gelingt nach F. Feigl und J. R. Amaral[1] durch pyrolytische Oxydation der Probe, wobei salpetrige Säure abgespalten wird, die in der Gasphase durch die Grießsche Nitritreaktion empfindlich nachgewiesen werden kann. Als Oxydationsmittel wird MnO_2 oder Mn_2O_3 verwendet. Der Nachweis wird in der Technik der Tüpfelanalyse ausgeführt. — *Arbeitsweise.* Die zu untersuchende Probe wird in einem Mikroreagensglas mit etwa 0,2 g Oxydationsmittel intensiv gemischt. (Lösungen werden vorher eingedampft. Flüchtige organische Basen müssen durch Eindampfen mit überschüssiger Salzsäure in die entsprechenden nichtflüchtigen Hydrochloride übergeführt werden.) Man steckt das Reagensglas durch eine perforierte Asbestplatte, bedeckt die Öffnung des Glases mit einer Filterpapierscheibe, die mit Grießscher Reagenslösung befeuchtet wird (die Reagenslösung wird vor Gebrauch aus gleichen Volumen der 1%igen Lösungen von Sulfanilsäure und 1-Naphthylamin in 30%iger Essigsäure hergestellt), und erhitzt das Reaktionsgemisch kräftig mit einer Mikroflamme. Bei Gegenwart von Stickstoff in der Probe läßt sich auf dem Filterpapier meist schon nach 1—2 min eine mehr oder weniger intensiv rote Farbentwicklung beobachten. Da der Nachweis sehr empfindlich ist, muß ein Blindversuch durchgeführt werden. In jedem Falle sollten nur Reagensgläser aus Borsilicatglas verwendet werden. Etwa 150 nichtflüchtige organische Stickstoffverbindungen (z. B. tierisches und pflanzliches Material) sind nach dem beschriebenen Verfahren erfolgreich untersucht worden. Dabei lagen die Erfassungsgrenzen zwischen 0,02 und 0,03 μg Stickstoff. Bei der Untersuchung flüchtiger organischer Substanzen oder Verbindungen mit niedrigem Schmelzpunkt müssen bestimmte Vorsichtsmaßregeln eingehalten werden. Man überschichtet 1 Tr. der Probe mit dem Oxydationsmittel und erhitzt das Reagensglas erst direkt unterhalb der Asbestplatte, ehe die Flamme langsam zum Boden des Glases geführt wird. Auf diese Weise konnte der Stickstoff noch in jeweils *0,3 μg Nitromethan* und *Nitroäthan* bzw. *0,4 μg Äthylcarbaminat* erfolgreich nachgewiesen werden.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1148—1150 (1958). Lab. Produção Mineral, Rio de Janeiro (Brasilien). K. Machner

Über die Elementaranalyse von Stickstoff mittels Jodat in starker Phosphorsäure und der Methode nach Dumas unter Zuhilfenahme der Massenspektrometrie berichten S. Ohashi, Y. Takayama, S. Taki und H. Toya[1]. Obwohl die

von einem der Verff.[2] bereits veröffentlichte Arbeit über die Elementaranalyse von Stickstoff verschiedene Vorzüge aufweist, konnte diese Methode nicht zur Stickstoffbestimmung im Pyridinring angewandt werden. Um dies zu klären, haben die Verff. massenspektrometrische und chemische Analysen von dem im Azotometer gesammelten Gas vorgenommen. Sie fanden, daß der Stickstoff im Pyridinring bestimmt werden kann durch Erhitzen auf etwa 255° C. Nach Wegnahme des Nebenproduktes Sauerstoff enthielt die Gasmischung im Azotometer nur Stickstoff und Stickoxydul wie bei der Methode nach DUMAS.

[1] Jap. Analyst **7**, 205—210 (1958). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Kanazawa und Mitsubishi Rayon Co., Ltd. (Japan). — [2] OHASHI, S.: Bull. chem. Soc. Japan **28**, 171, 177 (1955); vgl. diese Z. **150**, 308 (1956); **152**, 289 (1956).

F. AULINGER

Über die Stickstoffbestimmung von Verbindungen mit NO_2- bzw. *$\geq N—N\leq$-Gruppierung* nach KJELDAHL berichtet W. E. DICKINSON[1]. Die Probe wird zuerst in Ameisensäure + Salzsäure gelöst, mit Zn, Fe oder Al zum entsprechenden Amin reduziert und dann erst in üblicher Weise nach KJELDAHL verascht. Der Stickstoff dieser Verbindungen konnte zu 99% erfaßt werden. Pyrazolonderivate geben zu tiefe Resultate. — *Arbeitsweise. Methode I (für aliphatische und aromatische Verbindungen).* 0,35 g Substanz werden in einen 500 ml-Kjeldahl-Kolben eingewogen. Dann setzt man 5 ml 88%ige Ameisensäure und 2 ml Salzsäure hinzu und erhitzt am Wasserbad, bis der Großteil der Probe in Lösung gegangen ist. Falls sich die Probe nicht hinreichend löst, werden statt Ameisensäure 5 ml Essigsäure + 5 ml 85%ige Phosphorsäure als Lösungsmittel verwendet. Unter Rühren setzt man 2 g Zinkstaub zu und läßt 5 min am Wasserbad stehen. Dann fügt man 1 g Eisenstaub hinzu und schüttelt 2 min um. Schließlich gibt man 2 ml Salzsäure und 5 ml Äthanol hinzu, erhitzt 5 min und wiederholt die Zugabe von Salzsäure nach jeweils 5 min solange, bis der Eisenstaub in Lösung gegangen ist. Hierauf verascht man die Probe 1 Std mit 25 ml Schwefelsäure und 12—14 g Kaliumsulfat. — *Methode II (nur für aromatische Nitroverbindungen).* 0,35 g Nitroverbindung werden in einem 500 ml-Aufschlußkolben mit 20 ml Schwefelsäure am Wasserbad erhitzt. Dann kühlt man auf 30° C ab, setzt Aluminiumpulver zu und schüttelt gut durch. Unter gelegentlichem Schütteln läßt man solange stehen, bis alles Aluminium gelöst ist. Dann fügt man 12—14 g Kaliumsulfat hinzu und zersetzt in 1 Std.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 992—994 (1958). F. S. Royster Guano Co., Atlanta, Ga. (USA).

G. KAINZ

Zur Sauerstoffbestimmung in organischen Verbindungen nach M. SCHÜTZE[1] durch Oxydation von Kohlenmonoxyd mit Jodpentoxyd gibt K. IMAEDA[2] eine neue Apparatur an. Er benutzt zur Oxydation ein Glasrohr, das von innen elektrisch heizbar ist. In den unteren Teil des Rohres wird Jodpentoxyd und in den oberen Teil, durch Glaswolle abgetrennt, gekörntes Silber gepackt. Während die Pyrolysegase durch die auf 150° C geheizte Apparatur streichen, wird CO zu CO_2 oxydiert, das dann gemessen werden kann. Das Verfahren wird mit anderen verglichen. An zahlreichen *Arzneimitteln*, *Zuckern* und anderen *organischen Verbindungen* wird die Brauchbarkeit der Methode erwiesen.

[1] Diese Z. **118**, 245 (1939). — [2] J. pharmac. Soc. Japan **78**, 386—391 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.)

B. ROSSMANN

Schwefel, Halogene. *Über die Bestimmung von Halogen (Cl, Br, J) und Schwefel in einer Einwaage* berichten M. BOËTIUS, G. GUTBIER und H. REITH[1]. Die Probe wird in einem Erlenmeyer-Kolben, der mit Sauerstoff gefüllt ist, zusammen mit Filter-

papier verbrannt und die Verbrennungsgase in alkalischer Perhydrollösung absorbiert (vgl. W. SCHÖNIGER[2]). Das entstandene Sulfat wird nach R. GEYER[3] mit Bariumnitrat und alizarinsulfonsaurem Natrium als Indicator titriert. Anwesendes Chlorid und Bromid wird nach VOLHARD bestimmt. Bei Bromsubstanzen fallen die Resultate um 1% zu hoch aus, so daß ein empirischer Faktor verwendet wird. Jod kann im Anschluß an die Schwefelbestimmung nach T. LEIPERT[4] bestimmt werden. Die Fehlergrenze beträgt $\pm$ 0,3%. — *Arbeitsweise. Schwefelbestimmung.* Es wird ein Erlenmeyer-Kolben verwendet, in dessen Schliffstopfen eine Platinspirale eingeschmolzen ist. In den Kolben gibt man 5 ml 0,5 n Natronlauge und 4—5 Tr. 30%iges Wasserstoffperoxyd. Dann verbrennt man die Einwaage, die in Filterpapier eingewickelt ist, im verschlossenen Kolben und schüttelt zur Absorption der Verbrennungsgase 10 min lang. Nach Abspülen des Schliffstopfens erhitzt man zur Zersetzung von H_2O_2 2 min zum Sieden, fügt 3 ml Essigsäure (210 ml Eisessig + 300 ml Wasser) hinzu und kocht eine weitere Minute. Nach dem Abkühlen setzt man 10 ml Methanol und 3 Tr. einer 0,1%igen Lösung von alizarinsulfonsaurem Natrium zu und titriert mit 0,02 m Bariumnitratlösung bis zum Farbumschlag von Gelb nach Rosa. *Halogenbestimmung (Cl, Br).* Zur Lösung, in der Sulfat bestimmt wurde, werden 5 ml einer salpetersauren Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung hinzugegeben, das Halogenid wird mit 10,0 ml 0,02 n Silbernitratlösung ausgefällt; der Überschuß an Silbernitrat wird mit 0,02 n Ammoniumrhodanidlösung zurückgemessen. Zur *Jodbestimmung* versetzt man die Lösung nach der Titration des Schwefels mit 15 ml Bromeisessiglösung, reduziert den Bromüberschuß mit Ameisensäure, versetzt mit KJ sowie 6 ml 2 n Schwefelsäure und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,02 n Thiosulfatlösung.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 321—324. T.H. Dresden. — [2] Mikrochim. Acta (Wien) **42**, 123 (1955); **43**, 869 (1956); vgl. diese Z. **150**, 306 (1956); **154**, 158 (1957). — [3] Diese Z. **146**, 174 (1955). — [4] Biochem. Z. **261**, 436 (1933); vgl. diese Z. **97**, 368 (1934). G. KAINZ

Für die volumetrische Mikrobestimmung von Halogenen in organischen Substanzen ändern M. IONESCU und I. GOIA[1] die Methode von I. IRIMESCU und E. CHIRNOAGĂ[2] in einigen Punkten ab. An Stelle von Äthanol wird Isoamylalkohol verwendet, an Stelle von 0,01 n Silbernitratlösung eine 0,02 n Lösung, der nascierende Wasserstoff wirkt bei Siedetemperatur des Isoamylalkohols ein und vor der Rücktitration wird Nitrobenzol zugegeben. Enthält die Substanz verschieden fest gebundene Halogenatome, so wird eine verdünnte Lösung von Natriumisoamylat verwendet. — *Ausführung.* Zu 4—6 mg der Probe gibt man 2,5 ml Isoamylalkohol und 0,2 g Natrium und läßt 15—30 min reagieren. Insgesamt werden 20—25 ml Wasser hinzugefügt. Dann neutralisiert man mit Salpetersäure (D 1,4) gegen Phenolphthalein, gibt einen Überschuß an 0,02 n $AgNO_3$-Lösung und 1 ml Nitrobenzol hinzu, schüttelt und titriert mit 0,02 n NH_4SCN-Lösung gegen Eisenammoniumalaun zurück.

[1] Studii Cercetări Chim. (Cluj) **8**, 173—178 (1957) [Rumänisch]. (Mit franz. u. russ. Zus.fass.) Acad. R.P.R. Cluj (Rumänien). — [2] Vgl. diese Z. **125**, 32 (1943). G. DENK

Über die gleichzeitige Mikrobestimmung von Chlor und Brom in einer organischen Verbindung berichtet A. KONDO[1]. — *Arbeitsweise.* 10 mg organische Substanz werden in einer Parr-Bombe mit Natriumperoxyd aufgeschlossen. Der Aufschluß wird in Wasser gelöst, mit HNO_3 neutralisiert und auf 10 ml eingeengt. (Die Konzentration an $NaNO_3$ soll 2,5—3 m betragen.) Dann gießt man die Lösung auf eine Kolonne (10 cm $\times$ 3 cm^2) mit Dowex 1-X-10 (NO_3^--Form) und eluiert mit 70 ml 0,5 n Natriumnitratlösung (3 ml/min). Dieses Eluat enthält nur Chlorid, das

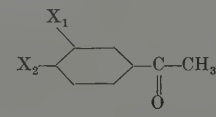
gravimetrisch bestimmt wird. Eine nochmalige Elution mit 70 ml 2 m Natriumnitratlösung ergibt Bromid, das ebenfalls gravimetrisch bestimmt wird. Die Fehlergrenze der Bestimmung beträgt $\pm$ 0,5%.

[1] Jap. Analyst 7, 232—234 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Inst. Technol. Tokyo (Japan). G. KAINZ

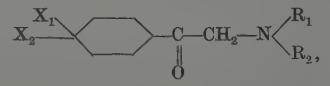
Brom läßt sich in bromierten Acetylenen nach W. CHODKIEWICZ und P. CADIOT[1] nach einer der folgenden Methoden bestimmen. Bei der ersten Methode erfolgt die Umsetzung mit einem Acetylenderivat [$HC \equiv C(CH_3)_2OH$, Methylbutinol] in Gegenwart von wenig Kupfer(I)-salz. Die entstehende Bromwasserstoffsäure wird mit Äthylamin neutralisiert. Bei der zweiten Methode wird mit Kupfer(I)-salz zu CuBr umgesetzt. In beiden Fällen wird dann das Bromidion mit $AgNO_3$-Lösung titriert. — *Ausführung.* 1. Man mischt 10 ml einer Lösung A (25 ml Methylbutinol + 70 ml 33%iges Äthylamin mit Methanol auf 1 l aufgefüllt) und 1 ml Lösung B (12,5 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + 8,1 g Hydroxylaminsulfat mit Wasser auf 1 l aufgefüllt) und setzt von der zu untersuchenden Substanz etwa 1 mMol zu. Nach 5 min verdünnt man mit Wasser, säuert mit Salpetersäure an und titriert mit 0,1 n Silbernitratlösung. — 2. Man mischt 10 ml einer Lösung C (50 ml Äthylamin mit Methanol auf 1 l aufgefüllt) und 2 ml einer Lösung D (25 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + 123 g Hydroxylaminsulfat mit Wasser auf 1 l aufgefüllt) und gibt von dem Bromderivat eine 1 mMol entsprechende Menge zu. Nach 5 min titriert man wie unter 1 angegeben. An 27 Bromverbindungen wird die Brauchbarkeit der Methoden erwiesen.

[1] Bull. Soc. chim. France **1958**, 298—299. École Nat. Supér. Chim., Paris (Frankreich). B. ROSSMANN

Über neue organisch-chemische Bestimmungsmethoden und ihre *Bedeutung bei präparativer Arbeit* berichten G. TOKÁR, GY. GÁL und I. SIMONYI[1]. *Zur Bestimmung des organisch gebundenen Halogens* ist nascierender Wasserstoff und ein wasserstoffübertragender Katalysator nötig. In alkalischer Lösung bewährt sich ein 3—5% Aluminium enthaltendes Raney-Nickel als Katalysator und Wasserstoffentwickler. Die in Wasser oder halogenfreien Lösungsmitteln gelöste Substanz wird mit ein wenig Raney-Nickel in auf 1,2% Laugenkonzentration eingestellter Lösung unter Rückfluß 30—60 min gekocht. Der Katalysator wird abfiltriert, das Halogen wird in der Lösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure nach VOLHARD gemessen. In alkalischen Lösungen sich stark verfärbende oder verharzende Substanzen können in saurer Lösung in Gegenwart von Knochenkohle und granuliertem Zink enthalogenisiert werden. Ketone des Typs



reduzieren Fehlingsche Lösung nicht. Wenn aber ein Wasserstoff der Methylgruppe durch eine Aminogruppe ersetzt wird, so erhält man *Aryl-ω-aminoketone* vom Typ



die aus der Fehling-Lösung ein Gemisch von Kupfer und Kupfer(I)-oxyd ausscheiden. Die Bestimmung ist aus der Menge des Niederschlags nicht ausführbar,

wohl aber, wenn das während der Reaktion gebildete Amin abdestilliert, in Säure aufgefangen und der Säureüberschuß gemessen wird. — Das strukturell ähnliche *Penicillin* reagiert mit Fehlingscher Lösung beim Kochen unter Ammoniakabspaltung. Auf Grund dieser oxydativen Hydrolyse kann die *Bestimmung verschiedener Penicillinderivate* durchgeführt werden. Bei stark in Zersetzung befindlichem Penicillin schäumt die Lösung sehr und es kann Lauge mitgerissen werden; der dadurch verursachte Fehler wird am besten durch wiederholtes Destillieren umgangen.

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **15**, 375—384 (1958). Vereinigte Arznei- und Nährmittelfabrik, Budapest (Ungarn). J. Plank

---

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Bei der Untersuchung von Kunststoffen für die Lebensmittelindustrie auf Weichmacher nach M. Staub[1] werden die wasserlöslichen Weichmacher an Hand des Kaliumpermanganatverbrauchs im wäßrigen Extrakt, die öllöslichen an der Veränderung der UV-Absorptionskurve des zur Lösung verwendeten Arachisöls erkannt. Phosphorsäureester, Phthalsäureester und andere Weichmacher werden durch Gruppennachweise identifiziert. Für die Anforderungen, die an einen Kunststoff hinsichtlich seiner Eignung für die Lebensmittelindustrie gestellt werden müssen, werden Vorschläge gemacht.

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **49**, 1—9 (1958). Kanton. Lab., Zürich (Schweiz). L. Acker

Zur Bestimmung kleiner Mengen Methanol in Branntweinen überprüfen G. Rankoff, A. Popoff und A. Jovtscheff[1] verschiedene bekannte Verfahren. Sie kommen zu dem Schluß, daß das Verfahren nach B. Schryver (in der Fassung von H. Lapp und H. Reimers[2]) und das Verfahren nach dem Schweizerischen Lebensmittelbuch für die zu bestimmenden kleinen Mengen an Methanol zu ungenau sind. Dagegen empfehlen sie das Verfahren mit *fuchsinschwefliger Säure* (1) und das mit *Chromotropsäure* (2). Verfahren 1 eignet sich für einen Methanolgehalt über 0,5 ml/l und ist bereits beschrieben worden[3]. Verfahren 2 ist bei einem Methanolgehalt unter 1 ml/l anzuwenden und wird wie folgt ausgeführt: In ein Reagensglas von 20—25 ml gibt man 5 ml der auf 5 Vol-% Äthanol verdünnten Branntweinprobe und setzt 5 ml einer Mischung von Kaliumpermanganat- und Phosphorsäure zu (3 Teile Kaliumpermanganatlösung [5 g/100 ml] + 2 Teile verd. Phosphorsäure [6 ml konz. Säure in 100 ml]). Nach Durchmischen läßt man 15 min stehen und setzt dann 2 ml Oxalsäurereagens zu (7 g Oxalsäure in 50—60 ml Wasser gelöst, mit 10 ml konz. Schwefelsäure versetzt und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt). Nach Entfärbung der Lösung entnimmt man 2 ml und fügt 1 ml Chromotropsäurelösung (1 g Chromotropsäure und 0,5 g krist. Natriumsulfit [oder 0,25 g wasserfreies] in 100 ml Wasser gelöst) sowie 8 ml 81%ige Schwefelsäure zu, vermischt und erhitzt 45 min lang im Thermostaten auf 90° C. Ebenso behandelt man Vergleichsproben. Nach Abkühlen photometriert man unter Verwendung eines Grünfilters. Die Ermittlung des Methanols geschieht dann auf graphischem Wege. Die Ergebnisse werden auf 2 Dezimalen angegeben.

[1] Nahrung **2**, 268—280 (1958). Bulgar. Akad. Wiss., Sofia (Bulgarien.) — [2] Diese Z. **128**, 290 (1948). — [3] Rankoff, G., A. Popoff und A. Jovtscheff: Nahrung **1**, 96 (1957); vgl. diese Z. **161**, 135 (1958). B. Rossmann

Bei der Untersuchung von Schweineschmalz bestimmen R. Grau und A. Mirna[1] die *Verseifungsfarbzahl* nach einem modifizierten Verfahren, das auf Methoden von F. Pallauf[2] und J. Wurziger[3] basiert. — *Arbeitsweise.* 5,00 g des klar filtrierten Fettes werden in einem 250 ml-Schliffkolben mit 25 ml 96%igem Äthanol und 5 ml 50%iger Kalilauge sowie einigen Glasperlen versetzt und genau 10 min unter Rückfluß gekocht. Der heißen Lösung werden durch den Kühler 20 ml Wasser zugefügt. Man läßt abkühlen und mißt 15 min nach beendeter Verseifung die entstandene Gelbfärbung (z. B. Wechsellichtphotometer der Fa. Zeiss, Filter S 42 E) gegen einen Blindwert. Als Verseifungsfarbzahl wird die Extinktion der erhaltenen Lösung bei 1 cm Schichtdicke angegeben. Zwischen dem Peroxydgehalt und der Verseifungsfarbzahl besteht bis zu einer Peroxydzahl von 15 eine angenäherte Proportionalität, so daß die Bestimmung der Verseifungsfarbzahl die organoleptische Untersuchung objektivieren kann. Es ist jedoch zu beachten, daß gewisse Antioxydantien (Gallate, Nordihydroguajaretsäure) unter den gleichen Bedingungen ebenfalls gelbbräunliche Verfärbungen liefern. — Weiterhin verwenden die Verff. für die Qualitätsbeurteilung die *Extinktionsmessung* bei 268 mμ nach H. P. Kaufmann, J. G. Thieme und F. Volbert[4], schlagen jedoch eine einheitliche Konzentration von 2,0 ± 0,05 g/100 ml Hexan wegen der Konzentrationsabhängigkeit der Extinktion vor. Die Extinktionswerte steigen mit der Peroxydzahl an. Die Kombination beider Werte ist geeignet, Anhaltspunkte für unerlaubte Behandlungsverfahren zu geben. Beim *Nachweis der Bleicherdenbehandlung* nach H. P. Kaufmann, J. G. Thieme und F. Volbert[5] ist zu beachten, daß Rindertalg von Natur aus Trienstrukturen besitzt, so daß eine erhöhte Extinktion auch auf Verfälschung mit Rindertalg hinweisen kann. Es wird vorgeschlagen, für das Triengebiet künftig bei den Wellenlängen 262, 268 und 274 mμ zu messen.

[1] Fette, Seifen einschl. Anstrichmittel **60**, 357—359 (1958). Bundesforsch.-Anstalt Fleischwirtsch., Kulmbach. — [2] Seifen, Öle, Fette, Wachse **75**, 51 (1949); Fette u. Seifen **52**, 370, 434 (1950). — [3] Fette u. Seifen **58**, 260 (1956). — [4] Fette u. Seifen, **58**, 995 (1956). — [5] Fette u. Seifen, **58**, 505, 1046 (1956); vgl. diese Z. **156**, 369 (1957); **159**, 312 (1957/58). L. Acker

Zur Wasserbestimmung in Glycerin, Margarine, Ölen und Fetten benutzt C. B. Stuffins[1] zwei kreisförmige Aluminiumplatten von etwa 7,6 cm Durchmesser und 20 g Gewicht, die in einer Halterung ruhen. Diese hat ein Häkchen, an dem die obere Platte mittels einer Öse angehängt werden kann. Die untere Platte hat einen kleinen Rand. Zur Wasserbestimmung in *Glycerin* bringt man 0,35 bis 0,45 g der Probe auf die untere Platte und verreibt diese mit der oberen Platte. Dann wird die Apparatur nach genauer Wägung in einen Vakuumtrockenschrank gebracht und die obere Platte an dem Häkchen aufgehängt. Man trocknet 5 Std bei 58° C im Vakuum. Nach Aufsetzen der Oberplatte auf die untere und Abkühlen im Exsiccator wird der Gewichtsverlust ermittelt und auf Prozente umgerechnet. — Für *Margarine, Öle und Fette* werden 1,75—2,0 g Probe abgewogen und nur 1 Std, aber bei 70° C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. — Eine Anzahl von Beispielen werden mit der Karl Fischer-Methode und dem gewöhnlichen Trockenschrankverfahren verglichen. Die Werte stimmen gut überein.

[1] Analyst **83**, 312—314 (1958). J. Bibby & Sons Ltd. Liverpool (England). B. Rossmann

Die Wassergehaltsbestimmung in Butter wird in dem Vorschlag Nr. 7 der *milchwirtschaftlichen Einheitsmethoden* behandelt. Die Probe ist auf eine Temperatur von 18—20° C zu bringen und darf nicht durchgemischt werden. Die Bestimmung erfolgt durch Erwärmen von 10 g Butter auf Kochtemperatur, bis

kein Wasser mehr entweicht und die Probe sich braun zu färben beginnt. Bei Überschreitung des Höchstwassergehaltes sind mindestens 3 Bestimmungen durchzuführen. Als Wassergehalt gilt der Mittelwert. Die erforderlichen Geräte und die Durchführung der Untersuchung sind beschrieben. Die Fehlerquellen wie zu langsames Einwägen der Butter, Verspritzen beim Erhitzen, zu kurzes oder zu langes Erhitzen, ungenügendes Abkühlen der Becher und nicht richtig anzeigende Waage sind erwähnt. Die Probenahme-Grundregeln für Milch und Milchprodukte sowie die Sondervorschriften über die Probenahme von Butter zur Wassergehaltsbestimmung sind ebenfalls abgedruckt.

[1] Milchwissenschaft **13**, 302—304 (1958). B. Rossmann

Bei der Mikrobestimmung von Eisen in Getreide nach R. E. Salomon und E. M. Livingston[1] wird eine Veraschung der Substanz umgangen. Das im Getreide vorliegende Eisen wird mit Thioglykolsäure reduziert. Der mit o-Phenanthrolin gebildete gefärbte Komplex wird spektrophotometrisch bestimmt. — *Arbeitsvorschrift.* Eine bestimmte Menge des 3 Std bei 130° C getrockneten und fein pulverisierten Materials wird in einem 50 ml-Becherglas mit 1 ml einer 5%igen wäßrigen Thioglykolsäurelösung bzw. -suspension, 5 ml Acetatpuffer (24 g wasserfreies Natriumacetat in 50 ml dest. Wasser gelöst, mit 17 ml 6 n Essigsäure versetzt und auf 100 ml aufgefüllt) und 10 ml o-Phenanthrolinlösung (0,1 g in 80 ml Wasser von 80° C lösen und nach Abkühlen auf 100 ml auffüllen) versetzt. Ein Überschuß an letzterer Lösung ist empfehlenswert; 1 g Getreide erfordert mindestens 10 ml. Nach kräftigem Schütteln filtriert man durch einen kleinen Büchner-Trichter. Rückstand und Filter werden mit wenigen Millilitern heißem Wasser gewaschen oder, falls dabei Trübungen auftreten, mit Pufferlösung. Das Filtrat wird quantitativ in einen 25 ml-Meßkolben übergeführt und zur Marke aufgefüllt. Die Absorption wird bei 510 mμ mit einem Spektrophotometer gegen eine Blindlösung gemessen, welche die angegebenen Reagentien in der gleichen Menge enthält. Das Verfahren bietet zugleich die Möglichkeit, das Eisen in seinen verschiedenen Wertigkeitsstufen quantitativ zu erfassen, indem man einmal die Bestimmung mit Thioglykolsäurebehandlung und einmal ohne diese ausführt.

[1] Microchemical J. **2**, 109—112 (1958). Brooklyn College, New York (USA).
L. Acker

Zum Nachweis von Sorbitanmonofettsäureestern, Polyoxyäthylenfettsäureestern und Polyoxyäthylen-Sorbitan-monofettsäureestern in Backhilfsmitteln befreien R. Schrepfer und H. Egle[1] diese durch Ausschütteln mit Chloroform von störenden Zuckern. Dann werden 5 g des Chloroformrückstandes mit 25 ml alkoholischer 0,5 n Kalilauge 3 Std am Rückflußkühler verseift. Danach säuert man mit 0,5 n Salzsäure an, versetzt mit 25 ml Wasser und filtriert nach Abkühlen die ausgeschiedenen Fettsäuren ab. Nach dreimaligem Ausschütteln mit je 15 ml Benzol wird nochmals filtriert und mit 0,5 n Natronlauge auf p_H 7 neutralisiert. Zur Entfernung störender anorganischer Ionen läßt man die Lösung über den stark sauren Kationenaustauscher I Merck und anschließend über den stark basischen Anionenaustauscher III Merck mit 1 Tr. je Sekunde laufen. Nach dem Auswaschen mit 150 ml Wasser wird das Eluat auf 5 ml eingedampft. Zur Papierchromatographie werden 0,004 ml Substanzlösung (wenn nötig mehrmals hintereinander) und 0,004 ml Vergleichslösung (5% Glycerin und 10% Sorbit in 50%igem Alkohol gelöst) aufgetüpfelt. Als Fließmittel dient wassergesättigtes Butanol, das nach 15 Std eine Laufhöhe von etwa 25 cm erreicht hat. Darauf wird $1^1/_2$ Std mittels Föhn getrocknet und anschließend mit 20 ml Bleitetraacetatreagens besprüht (3 g Mennige in 100 ml Eisessig gelöst). Beim Trocknen an der Luft werden nach etwa

$^1/_2$ Std weiße Flecke auf braunem Grund sichtbar. Die R_f-Werte betragen: Sorbit 0,06; Glycerin 0,3; Polyoxyäthylensorbit 0,15—0,2; Polyoxyäthylen 0,5—0,6.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **107**, 510—512 (1958). Nährmittelwerk W. Eiselen, Ulm/D. B. Rossmann

Zur Trockensubstanzbestimmung von Speiseeis benutzt J. Kottász[1] Aluminiumfoliebehälter (16×16 cm) in die 12×12 cm große Filterpapiere eingelegt werden. Mittels Infrarotstrahlern von 250 W in einer Entfernung von 16—18 cm wird das Papier 3 min getrocknet, dann der Behälter durch Umbiegen der Kanten geschlossen und gewogen. Zum Aufbringen der geschmolzenen und homogenisierten Speiseeisproben wird der Behälter geöffnet und das Speiseeis mittels besonderer Pipetten, die ungefähr 3 g Substanz enthalten, tropfenweise auf das Filterpapier gebracht. Die Tropfen dürfen nicht ineinander laufen. Dann wird bestrahlt. Nach 15—20 min ist die Trocknung beendet. Der wieder verschlossene Behälter wird erneut gewogen. Die angewandte Speiseeismenge ergibt sich aus der Differenz der Wägungen der Pipette mittels besonderen Gestells vor und nach dem Auftragen der Tropfen. Der Trockensubstanzgehalt (E) berechnet sich nach:

$$E = [100\ (b—a)]/c,$$

wobei a das Gewicht des Behälters mit trockenem Papier, aber ohne Speiseeis, b das Gewicht des Behälters mit getrocknetem Speiseeis und c den Gewichtsverlust des Gestells mit Pipette bedeutet. Gegenüber dem Sandtrocknungsverfahren wird nur $^1/_{10}$ an Zeitaufwand benötigt. Die refraktometrische Bestimmung dauert demgegenüber zwar nur 2 min, ist aber nur für wasserlösliche Substanzen anwendbar, also nicht bei Gegenwart von Milch oder Ei.

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **49**, 121—126 (1958). Städt. Anst. f. Chem. u. Lebensmittelunters., Budapest (Ungarn). B. Rossmann

Über die Nachweismöglichkeiten der Alginsäure und Alginate berichten W. Diemair und H. H. Weichel[1]. Zum einfachen Nachweis sind $CaCl_2$-Lösung und das Reagens nach Zwikker gut geeignet. Dieses wird bereitet durch Mischen von 1 ml Pyridin, 4 ml 10%iger $CuSO_4$-Lösung und 5 ml Wasser. Man gibt davon 5 Tr. zu 2—3 ml der Alginatlösung und fügt dann tropfenweise 2%ige Schwefelsäure bis zum Verschwinden der blauen Farbe zu. Dabei fallen Alginate aus, jedoch nicht Pektine oder andere wasserlösliche Verdickungsmittel. Vorher ist es allerdings notwendig, die Alginate durch Ausfällen mit Alkohol abzutrennen und sie dann in wäßrige Lösung überzuführen. Zum papierchromatographischen Nachweis wird das Verdickungsmittel mit Salz- oder Schwefelsäure in Konzentrationen von 4 bis 10% 6—8 Std hydrolysiert. Nach Neutralisation wird auf Schl. & Sch.-Papier 2043 b aufgetragen. Fließmittel ist n-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5). Zum Anfärben dient ein Gemisch von gleichen Teilen 0,2%iger alkoholischer Naphthoresorcinlösung und 2%iger Trichloressigsäure. Man trocknet 10 min bei 105—110° C. Alginate zeigen sich durch Mannose und Mannuronsäure an, die beide in Lebensmitteln kaum vorkommen. Die verschiedenen Farbreaktionen, die für Alginate empfohlen worden sind, sind nicht spezifisch. Zur quantitativen Bestimmung ist die Methode, die sich des beim Erhitzen mit Salzsäure abgespaltenen Furfurols bedient, nur bedingt anwendbar, da nur etwa 40% der theoretisch zu erwartenden Menge abgespalten werden. — Zur Abtrennung der Alginate aus *Marmeladen*, *Fruchtsaftgetränken* usw. hat sich der Trennungsgang von J. Koch und G. Betthauer[2] bewährt. Zum Nachweis in Milcherzeugnissen und verwandten Lebensmitteln wird folgendes Vorgehen vorgeschlagen: 30 g Milch, Kakaogetränk oder Eiskrem werden mit 25 ml konz. Salzsäure, 25 ml Wasser und etwas gereinigtem

Seesand aufgekocht und 30 sec im Sieden gehalten. Nach Abkühlen setzt man 30 ml 96%iges Äthanol zu, zentrifugiert, wäscht den Niederschlag mit etwa 70%igem Alkohol aus bis zur neutralen Reaktion. Der Alkohol wird abgedampft, anschließend wird mit Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Dann wird der Rückstand in etwa 10 ml 0,1 n Natronlauge gelöst, mit Alkohol ausgefällt und in der gleichen Weise behandelt und zwar so lange, bis der Niederschlag farblos ist. Zur Prüfung auf Alginate wird er in 10 ml 0,1 n Natronlauge gelöst.

[1] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **54**, 151—155 (1958). Inst. Lebensmittel-Chem., Univ. Frankfurt. a. M. — [2] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **50**, 162 (1954); vgl. diese Z. **145**, 137 (1955). L. Acker

Milch. *Nachweis und Bestimmung von Strontium-90 in der Milch* beschreibt A. Miserez[1]. Das Prinzip der Methode besteht darin, daß Ca als Oxalat aus schwach saurer Lösung gefällt wird, wobei Strontium-90 und Yttrium-90, die miteinander im Gleichgewicht stehen, mitgefällt werden. Wegen des großen Calciumüberschusses in der Milch ist die Radioaktivität nicht direkt, sondern erst nach Anreicherung meßbar. Strontium-90 wird indirekt mit Hilfe von Yttrium-90 bestimmt. Letzteres läßt sich leicht quantitativ nach Zusatz eines inaktiven Yttriumsalzes als Träger als Hydroxyd abtrennen. Für den Fall, daß das ausgefällte Yttriumhydroxyd mit anderen readioaktiven Elementen verunreinigt ist, wiederholt man die Hydroxydfällung von Yttrium-90 aus der Mutterlauge nach einer gewissen Zeit, in der sich das Gleichgewicht Sr-90/Y-90 wieder eingestellt hat. — *Ausführung. 1. Gesamtradioaktivität.* 50 ml Milch werden unter einer Infrarotlampe in einer Platin- oder Quarzschale zur Trockene eingedampft, vorsichtig über einer kleinen Flamme erhitzt und in einem Ofen bei 500° C innerhalb von 20 min verascht. Man wiederholt diesen Vorgang noch zweimal jeweils nach Zugabe von weiteren 50 ml Milch. Man löst die Aschen unter Erwärmen in 10 ml 10%iger Salzsäure, filtriert, wäscht mit 5 ml 10%iger Salzsäure und dann noch mit 10 ml Wasser. Das Filter wird verascht und der Rückstand in 2—3 ml 10%iger Salzsäure gelöst. Die vereinigten salzsauren Lösungen engt man auf 8 ml ein und füllt in einem graduierten 25 ml-Zylinder auf 15 ml auf. Davon werden 10 ml entnommen und mit einem Flüssigkeitszähler nach Veall, der mit Kalium-40 geeicht ist, gemessen. Danach werden die vereinigten 15 ml der Aschelösung in einem 200 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt. — In 5 ml dieser Lösung erfolgt die *Kaliumbestimmung* nach H. Flaschka und H. Abdine[2]. — *2. Bestimmung der Radioaktivität der unlöslichen Oxalate.* Die restlichen 190 ml werden mit 10%igem Ammoniak bis zum Beginn des Farbumschlages von Methylorange versetzt. Dann säuert man mit 10 ml 10%iger Salzsäure an, erhitzt zum Sieden und fügt unter beständigem Rühren 1 g Oxalsäure und, ohne das Sieden zu unterbrechen, 40 ml 10%ige Ammoniumacetatlösung zu. Man rührt weitere 5 min, läßt 4 Std absitzen, filtriert und wäscht mit 1%iger Ammoniumoxalatlösung chlorfrei. Nach dem Veraschen glüht man bei 900° C im Muffelofen und wägt als CaO. Nach dem Wägen befeuchtet man das Oxyd vorsichtig mit 1—2 ml Wasser, löst in 4 ml 20%iger Salzsäure und füllt im 25 ml-Zylinder mit Wasser auf 11,0 ml auf. Davon entnimmt man 10 ml zur Zählung. — *3. Partielle Veraschung der Milch.* 200 ml Milch werden in einem 500 ml-Pyrexglaskolben mit 42 ml konz. Salpetersäure vorsichtig zum Sieden erhitzt. Man destilliert zunächst 140 ml ab, die man verwirft, erhitzt den Rest am Rückflußkühler bis zur völligen Auflösung der Milch und Abtrennung des Fettes. Man erhitzt noch eine Stunde, fügt 100 ml Wasser und zweimal 5 ml 35%igen Formaldehyd zu, wobei man schwach sieden läßt. Lösung und Fett werden in einem 800 ml-Pyrexbecher unter Rühren mit 10%igem Ammoniak bis zum Auftreten einer Trübung und zur Farbänderung versetzt. Man erhitzt zum Sieden und setzt weitere 5 ml Formaldehyd, 1 g Oxalsäure und

10%ige Ammoniumacetatlösung bis p_H 4 zu. Nach dem Kühlen auf 10° C werden alle Rückstände auf einem Filter gesammelt. Ohne gewaschen zu haben, trocknet man bei 130° C, verascht und glüht bei 800—900° C. Mit wenig Wasser feuchtet man an, löst in 5—7 ml 20%iger Salzsäure, verdünnt auf 200—250 ml mit Wasser und wiederholt die Oxalatfällung nach Zugabe von 2—3 Tr. Methylorange. — *4. Bestimmung von Strontium-90.* In einem Platintiegel wird portionsweise eine dem vermuteten Strontium-90-Gehalt angemessene Menge Milchpulver verascht (z. B. für 2—150 $\mu\mu$c ^{90}Sr/l 1000—30 g Milchpulver). Den Glührückstand bringt man wie unter 1. angegeben in Lösung, fällt die Oxalate und behandelt sie weiter nach 2. Wenn die zu veraschende Menge an Milchpulver 250 g überschreitet, wird die Fällung getrennt für jede 250 g durchgeführt. Man löst das durch Glühen erhaltene CaO nach dem Befeuchten mit Wasser in einem kleinen Überschuß 20%iger Salzsäure und verdünnt auf 30—180 ml. Die erhaltene Lösung erhitzt man 1—2 min zum Sieden und fügt 3—5 ml Yttriumchloridlösung (1 g $YCl_3 \cdot 6\,H_2O$ in 100 ml 1—2%iger Salzsäure) und 5 ml 5%iger Strontiumchloridlösung („hold-back carrier") hinzu. Während des weiteren Siedens läßt man 10%iges Ammoniak bis zur Trübung zutropfen und gibt dann in einem Guß weitere 4—5 ml zu. Nach 15 bis 20 min langem Stehen auf einem siedenden Wasserbad wird schnell durch ein mit CO_2-freiem Wasser befeuchtetes Filter filtriert. Man notiert Uhrzeit und Datum (O-Uhr), wäscht den Niederschlag von Yttriumhydroxyd mit CO_2-freiem Ammoniakwasser bis zur Chlorionenfreiheit und verascht im Platintiegel. Der in 3—4 ml 20%iger Salzsäure gelöste Rückstand wird in einem graduierten 25 ml-Zylinder auf 11,0 ml bei der gewünschten Temperatur aufgefüllt. 10 ml werden zur Zählung im geeichten Flüssigkeitszähler nach Veall entnommen. Man notiert Tag und Stunde des Beginns ($t_{1,1}$) und des Endes ($t_{1,2}$) des Zählens; dann ist

$$\frac{t_{1,1} + t_{1,2}}{2} = t_1 \qquad \text{(gilt nicht bei relativ langer Zähldauer).}$$

Nach der Messung gibt man die Lösung ohne zu verdünnen in den Meßzylinder zurück, zählt nach 3 Tagen und dann nach 10—15 Tagen (t_2, t_3 . . .) und vergleicht die erhaltenen Werte der Radioaktivität von Yttrium-90 mit den theoretisch berechneten (Formeln im Original). Wenn die Radioaktivität der Probe sich nicht gemäß der Zerfallsreihe von Y-90 verringert, ist der Niederschlag von Yttriumhydroxyd mit anderen Radioisotopen verunreinigt. In diesem Fall muß man die Fällung nach einer genügend langen Zeit, in der sich das Gleichgewicht Sr-90/Y-90 in derselben wiederangesäuerten Lösung einstellen konnte (16 Tage = 6 Perioden), wiederholen. Man kann auch die Fällung wiederholen, bevor sich das Gleichgewicht Sr-90/Y-90 völlig eingestellt hat, wenn man die Aktivität von Y-90 zum Gleichgewicht berechnet. Die Verff. bringen im Anhang ihrer Arbeit eine Zusammenstellung der in Betracht kommenden Formeln und das Verfahren zur Eichung des Flüssigkeitszählers mit Hilfe von Kalium-40.

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. **49**, 36—60 (1958). Service fédéral de l'hygiène publique, Bern (Schweiz). — [2] Diese Z. **144**, 415 (1955). R. Fresenius

Für den Nachweis quartärer Ammoniumverbindungen in Milch geben R. Charonnat, M. Miocque und J. Yonger[1] ein Verfahren an. Es beruht auf der Tatsache, daß die mit anionischen Farbstoffen gebildeten Verbindungen dieser Substanzen mit Chloroform extrahierbar sind. — *Arbeitsweise.* In einen Schüttelzylinder von 100—125 ml Fassungsvermögen gibt man nacheinander 50 ml Milch, 0,5 ml 0,15%ige wäßrige Helianthinlösung, 1 ml Natronlauge (hergestellt aus einer Lauge von der Dichte 1,33 durch Verdünnen auf die Hälfte) und 20 ml Chloroform und schüttelt 3 min kräftig durch. Von der gebildeten Emulsion läßt man 45 ml zu 55 g wasserfreiem Natriumsulfat fließen. Das abgeschiedene Chloroform wird abgetrennt.

Man spült mit 25 ml Chloroform mehrmals nach. Die Chloroformextrakte werden mit 5—10g Natriumsulfat getrocknet. Ein Teil des Extrakts wird in ein Reagensglas filtriert. Nach Zugabe von 0,5 ml 2 n Salzsäure wird durchgeschüttelt. Bei Anwesenheit von quartären Ammoniumverbindungen färbt sich die wäßrige Phase rosa. Mit diesem Verfahren lassen sich noch 1 ppm an solchen Substanzen nachweisen.

[1] Ann. pharmac. franç. **15**, 673—677 (1957). Hôpitaux Hosp. Civils, Paris (Frankreich). L. Acker

Zum Nachweis der Antiseptica und Antibiotica in Trinkmilch hat G. Dragon[1] 2 Verfahren kombiniert. Die Wachstumshemmung durch Antibiotica wird mittels einer Joghurtfrühkultur an Hand der Tetrazoliummethode verfolgt, während die Antiseptica sich beim Kluyver-Gärungstest anzeigen, da die dabei benutzte Hefe Saccharomyces cerevisiae durch Antibiotica nicht gehemmt wird. — *Arbeitsvorschrift.* 10 ml der zu untersuchenden Milch werden im Reagensglas zur Pasteurisierung 5 min lang auf 82° C erhitzt. Nach Abkühlen auf 37° C beimpft man mit 1 ml einer 1:1 Testkulturverdünnung (Joghurtfrühkultur), verschließt mit einem Gummistopfen und schüttelt um. Nach 2stündiger Bebrütung bei 37° C gibt man 0,3 ml einer 1%igen Triphenyltetrazoliumchloridlösung hinzu und bebrütet weitere 30 min bei 42° C. Man vergleicht dann mit einer Kontrolle aus einer Milch, die mit Sicherheit frei ist von Hemmstoffen und beurteilt den Grad der Hemmung je nach der Farbnuance. Falls eine Hemmung beobachtet wurde, werden zur Differenzierung der Hemmstoffe die Proben mit 1 ml einer sterilen 2%igen Glucoselösung und 1 ml einer Bäckerhefe-Emulsion (entsprechend der Dichte 85:15 einer $BaSO_4$-Aufschlämmung), versetzt mit einem Wattepfropfen verschlossen, geschüttelt und 3—12 Std bei 30° C bebrütet. Man vergleicht mit einer Kontrolle, die in der gleichen Weise mit hemmstofffreier Milch geführt worden ist.

[1] Milchwissenschaft **13**, 304—314 (1958). Univ. München. L. Acker

Da die amtliche Bestimmung des Gehaltes an Rohfett in Fischmehlen, besonders für Betriebsanalysen, zu zeitraubend ist, hat H. Treiber[1] eine *refraktometrische Methode* ausgearbeitet, die sich schneller durchführen läßt. Hierbei wird das Fett mittels α-Chlornaphthalin aus dem Fischmehl extrahiert. Weil die Brechungsindices der verschiedenen Fischöle von einander abweichen, sind auf Grund von Versuchen und theoretischen Erörterungen Formeln berechnet worden, die in nachstehender *Arbeitsvorschrift* verwertet sind. — 1,9—2,1 g Fischmehl werden in eine kleine Reibschale eingewogen und mit 3 ml (pipettieren!) α-Chlornaphthalin 10 min unter dreimaligem innigen Verreiben stehengelassen. Dann wird durch Faltenfilter (Durchmesser 6 cm) filtriert, die ersten Tropfen werden verworfen und dann wird bei genau 20° C refraktometriert. Der gefundene Wert n wird korrigiert ($n = n_{\text{gefunden}} + 1{,}6331 - n_L$; n_L = Refraktion des Lösungsmittels bei 20° C) und in nachstehende Gleichung eingesetzt: $E = 3581{,}4\ (1{,}6331 - n)/n - 1{,}4780$. Man erhält so die Menge des Fettes in Milligrammen. Dieser Wert dient zur Berechnung des Fettgehaltes des Fischmehles in Prozenten. $F = E \cdot 100/\text{Einwaage}$.

[1] Fette u. Seifen **60**, 488—490 (1958). „Nordsee" Dtsch. Hochseefischerei AG., Bremerhaven. B. Rossmann

Für die Bestimmung von Coffein in Kaffee und Kaffee-Extrakten führten P. Raymond und E. L. Krugers Dagneaux[1] vergleichende Untersuchungen unter Anwendung einer Reihe bekannter Analysenmethoden durch. Sie fanden, daß für die Ermittlung des Coffeingehaltes von Kaffeebohnen das Verfahren des Schweizerischen Lebensmittelbuches[2] am besten geeignet ist und empfehlen für die

Bestimmung von Coffein in Kaffee-Extrakten folgende von H. Hadorn und R. Jungkunz[3] ausgearbeitete *Technik*. Man löst 4 g gepulverten, etwa 150 mg Coffein enthaltenden Kaffee-Extrakt in 40—50 ml warmem Wasser, setzt 5 ml 25%iges Ammoniak zu und perforiert diese Lösung 2 Std lang mit Chloroform. Nach dessen Abdampfen trocknet man den Rückstand 5—10 min lang bei 100—105° C. Inzwischen bereitet man eine Aluminiumoxyd-Absorptionssäule nach folgendem Verfahren vor: Man wäscht Aluminiumoxyd nach Brockmann mit 2%iger Salpetersäure, saugt durch ein G 4-Filter ab und trocknet es in dünner Schicht an der Luft. Dann schüttelt man 50 ml Chloroform mit 20 ml 25%igem Ammoniak, trennt das ammoniakhaltige Chloroform ab und bewahrt es über wasserfreiem Calciumchlorid auf. Nun versieht man eine Glasröhre von 30 cm Länge und 1 cm ∅ mit einem Wattebausch, füllt zuerst 5 ml Chloroform-Ammoniak, daraufhin 5 g des aktivierten Aluminiumoxydes ein und wäscht die Säule mit 5 ml Chloroform-Ammoniak aus. Dann bringt man die Lösung des getrockneten Rohcoffeins in 5—10 ml über Chlorcalcium getrocknetem Chloroform quantitativ auf die Säule, spült in Portionen von 4—5 ml mit insgesamt 40 ml trockenem Chloroform nach, dampft die vereinigten Auszüge zur Trockne ein, trocknet den Rückstand 10 min lang bei 100—105° C nach und wägt ihn. Gegebenenfalls kann eine Stickstoffbestimmung angeschlossen werden. Für die Untersuchung von coffeinfreien oder -armen Extrakten wägt man von diesen 10—15 g ein und führt mit dem gereinigten Rückstand die N-Bestimmung nach Kjeldahl durch.

[1] Chem. Weekbl. **1958**, 304—305 [Holländisch]. — [2] 4. Auflage, Bern (1937). — [3] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **40**, 190 (1949); vgl. diese Z. **132**, 219 (1951). K. Söllner

Vitamine. *Zur Bestimmung des Gehaltes an den Vitaminen A und D in Vormischungen* hat W. Frömel vor kurzem ein Verfahren[1] angegeben, das er jetzt an weiteren Beispielen erprobt[2]. Zugleich gibt er eine vereinfachte Formel für den Fall an, daß nur Vitamin A vorhanden ist. Dann ergibt sich die Millimolkonzentration zu $c_A = \frac{E \cdot 100}{4550}$, wo E die Extinktion bei 333 mμ bedeutet. Präparaten, die nur Vitamin D enthalten, muß man eine bestimmte Menge an Vitamin A zusetzen. Dabei ist das Verfahren auch bei Präparaten anwendbar, die nur eines der genannten Vitamine enthalten.

[1] Frömel, W.: Landwirtsch. Forsch. **10**, 118 (1957); vgl. diese Z. **161**, 141 (1958). — [2] Landwirtsch. Forsch. **11**, 69—72 (1958). Hauptversuchsanstalt Landwirtsch., Weihenstephan. L. Acker

Zur Bestimmung von Vitamin B_1 in Getreide haben W. G. Bechtel und C. M. Hollenbeck[1] die Thiochrommethode der Amer. Assoc. of Cereal Chemists überprüft und verbessert: Die zu untersuchenden Erzeugnisse werden, falls notwendig, getrocknet und fein gemahlen (20 mesh). Eine Probe des zerkleinerten Materials, die etwa 20 μg Vitamin B_1 entspricht, versetzt man in einem 100 ml-Meßkolben mit 50 ml 0,1 n Schwefelsäure, erhitzt in einem siedenden Wasserbad 10 min lang, kühlt auf wenigstens 40° C ab und fügt 5 ml Enzymsuspension (2% Takadiastase, Clarase, Polidase-S oder Mylase-P in 2,5 m Natriumacetatlösung zu). Man bebrütet wenigstens 4 Std bei 37—40° C, kühlt ab, füllt auf 100 ml auf, schüttelt dann gut durch und filtriert, wobei die zuerst durchlaufenden Milliliter verworfen werden. Zur Reinigung von störenden Stoffen, die nur bei stark gefärbten Extrakten erforderlich ist, gibt man die Lösung auf eine Säule aus aktiviertem Decalso von 8 cm Länge in einem Rohr von etwa 14 cm Länge und 5—6 mm lichter Weite. (Zum Aktivieren wäscht man 100 g Decalso [50 bis

80 mesh] mit 3%iger heißer Essigsäure, saugt nach 10—15 min Einwirkung ab, wäscht dann mit etwa 250 ml 25%iger heißer KCl-Lösung und saugt nach 10 bis 15 min wiederum ab. Die saure Wäsche wiederholt man, schließlich wäscht man mit heißem Wasser, bis der Extrakt frei ist von Chloriden. Man trocknet bei Raumtemperatur oder bei $< 100°$ C in einem Ofen.) Einen aliquoten Teil des geklärten Filtrats gibt man auf die eben gewaschene Säule und wäscht 3mal mit 5 ml heißem Wasser nach. Zur Elution dient eine Rohrfüllung kochende 25%ige KCl-Lösung. Diese Menge ist für die vollständige Elution ausreichend. Man sammelt das Eluat in einem 25 ml-Meßzylinder, um dessen Volumen bestimmen zu können. 5 ml des gut durchgemischten Eluats pipettiert man in einen 25 ml-Zentrifugen-Scheidetrichter mit Glasstopfen. Ein zweiter Trichter nimmt die Blindprobe auf. Zum ersten Trichter gibt man 3 ml alkalische Cyanoferrat(III)-lösung [3 ml 1%iger Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung werden mit 15%iger Natronlauge zu 100 ml aufgefüllt], zum zweiten Trichter fügt man 3 ml 15%ige Natronlauge. Man schüttelt 30 sec lang durch, fügt 15 ml Isobutanol zu jedem Trichter hinzu, schüttelt 60 sec lang und zentrifugiert (60 sec mit 1800 U/min) zur Trennung der Schichten. Man zieht die wäßrige Schicht ab, fügt 1 ml 95%iges Äthanol zur Isobutanolschicht und mischt. In 10 ml dieser Lösung bestimmt man mit einem Fluorimeter die Intensität der Fluorescenz. Die Messung soll schnell erfolgen, um eine Zerstörung des Thiochroms durch Licht zu verhindern. — Zur Berechnung dient die Formel: Milligramme Vitamin B_1/Kilogramm $= \frac{R_x - R_{xb}}{R_s - R_{sb}} \cdot \frac{V}{Z} \cdot \frac{E}{5} \cdot \frac{1}{S}$. Hierbei bedeuten: R_x die Fluorimeterablesung der unbekannten Probe, R_{xb} die Fluorimeterablesung des Blindwertes, R_s die Fluorimeterablesung des B_1-Standards, R_{sb} die Fluorimeterablesung des Blindwertes des B_1-Standards, E das Volumen des gesammelten Eluats, Z das Volumen des auf die Säule gegebenen Extrakts, S das Gewicht der Probe in Grammen und V das Volumen des Extraktes (100 ml).

[1] Cereal Chem. **35**, 1—14 (1958). Amer. Inst. Baking, Chicago, Ill. und Wisc. Malting Co. Manitowoc, Wisc. (USA). L. Acker

Zur Bestimmung von Thiamin mit 6-Aminothymol haben K. J. Hayden und R. H. Elkington[1] ein neues Verfahren ausgearbeitet, nachdem es sich gezeigt hat, daß zur Farbbildung mit Thiamin die vorherige Diazotierung nicht notwendig ist und eine ähnliche Farbe, wenn auch langsamer durch Behandlung mit 6-Aminothymol in alkalischer Lösung erreicht wird. Die störenden Stoffe sind etwa die gleichen wie bei Verwendung des diazotierten Phenols, jedoch sind die mit phenolischen Substanzen erhaltenen Farbtöne verschieden von denjenigen, die mit dem diazotierten Aminothymol gebildet werden und sind auch weniger intensiv. Eiweißfällungsmittel wie Blei- oder Zinksalze oder Trichloressigsäure haben wenig Einfluß auf die Farbe. Die früher angegebene Methode[2] bleibt im Prinzip unverändert. Als Reagens dient jetzt allerdings eine alkalische 6-Aminothymollösung (50 mg 6-Aminothymolhydrochlorid werden in 50 ml 0,1 n Salzsäure gelöst und mit Wasser auf 100 ml verdünnt. Zum Gebrauch werden 5,0 ml dieser Lösung mit 5,0 ml 10%iger Natronlauge gemischt und mit Wasser zu 20 ml verdünnt. Haltbarkeit 30 min), deren Einwirkung erst nach 15 min zum Farbmaximum führt. Bei der Bestimmung des Vitamins in Proben, die Metallsalze oder andere Substanzen enthalten, die mit Thiamin in saurer Lösung reagieren, neutralisiert man durch Zugabe von $CaCO_3$ und extrahiert dann mit Wasser. Präparate, die Kreide enthalten, werden mit gesätt. Kochsalzlösung extrahiert.

[1] Analyst **82**, 650—652 (1957). Novadel Ltd., St. Ann's Crescent, Wandsworth, London (England.) — [2] Hayden, K. J.: Analyst **82**, 61 (1957); vgl. diese Z. **159**, 318 (1957/58). L. Acker

Zur Bestimmung von Ascorbinsäure in Sojabohnen geben F. B. Weakley und L. L. McKinney[1] eine modifizierte Indophenol-Xylol-Extraktionsmethode an. Die Modifikation verfolgt den Zweck, die reduzierende Wirkung der SH-Gruppen enthaltenden Verbindungen auszuschalten. Der Unterschied gegenüber der normalen Methode[2] besteht darin, daß zu einem weiteren aliquoten Teil des Extraktes Pufferlösung und darauf 2,5 ml einer 0,005 m p-Chlormercuribenzoesäurelösung in Form des Na-salzes im Überschuß von Alkali zugefügt werden. 10 min später gibt man den Farbstoff sowie Xylol hinzu und extrahiert den nicht reduzierten Farbstoff wie üblich. Die Differenz gegenüber dem nach der üblichen Methode erhaltenen Wert geht auf die reduzierende Wirkung der SH-Gruppen zurück. p-Chlormercuribenzoesäure hat keinen Einfluß auf die Bestimmung der Ascorbinsäure. 280 μg Glutathion entsprechen unter den angegebenen Bedingungen 47 μg Ascorbinsäure.

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **35**, 281—284 (1958). Dept. Agric., Peoria, Ill. (USA). — [2] Methods of Vitamin Assay. The Association of Vitamin Chemists Inc., 2. Aufl. S. 71—106 Interscience Publ. New York 1951. L. Acker

Die Bestimmung von Fumarase in Bäckereihefe führt G. Favelukes[1] durch, indem er eine bekannte Menge Fumarsäure zusetzt und die verbrauchte Menge permanganometrisch ermittelt. — *Arbeitsweise.* In ein Reagensglas von 7—10 ml Inhalt gibt man 2 ml 0,2 m Phosphatlösung (p_H 7) und die zu untersuchende Probe (höchstens 1 ml) und verdünnt auf 3,00 ml. Man stellt in einen Thermostat von 30 $\pm$ 1° C, fügt unter Schütteln schnell 1 ml 0,1 m Natriumfumaratlösung zu und unterbricht die Reaktion nach 5 min durch schnelles Zugeben von 1 ml 20%iger Trichloressigsäure. Man zentrifugiert oder filtriert und titriert in der klaren Lösung das überschüssige Fumarat mit 0,02 n Permanganatlösung. Dazu versetzt man 0,5 ml der Lösung, die 10 Mikromole Fumarat enthält, mit 2,5—3 ml 0,7 n Schwefelsäure und läßt die Permanganatlösung tropfenweise zufließen, indem man nach jedem Tropfen die vollständige Entfärbung der Flüssigkeit abwartet. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die Entfärbung mehr als 4 sec benötigt. Der Punkt ist auf weniger als 1 Tr. reproduzierbar. Der Wirkungswert der Permanganatlösung muß unter genau den gleichen Bedingungen (vom gleichen Analytiker) eingestellt werden. Blindproben müssen ausgeführt werden. — Bei Extrapolation der verbrauchten Fumarsäure auf unendliche Verdünnung des Enzyms kann eine Fumarase-Aktivität definiert werden, die vom Enzymgehalt von Standardpräparaten unabhängig ist. Die Aktivitätsmessungen sind innerhalb von 5—10% reproduzierbar.

[1] An. Asoc. quím. argent. **45**, 234—247 (1957). Fac. Cienc. Med., Buenos Aires Argentinien). Irmgard Pfitzer

Zur Bestimmung der Absorption und Desorption von Ammoniak (Fungicid) an Citrusfrüchten und Verpackungsmaterial entwickeln F. A. Gunther, R. C. Blinn, M. J. Kolbezen, C. W. Wilson und R. A. Conkin[1] Apparaturen, die eine genaue Dosierung der Ammoniakmengen und bei der Untersuchung von Citrusfrüchten eine vollautomatische Regulierung der Ammoniakzufuhr und die Registrierung der UV-Spektren erlauben. Grundlage des Verfahrens ist die Messung der UV-Absorption des Ammoniaks bei 204,3 mμ während der Beladung mit Ammoniak und die nachfolgende Bestimmung der Desorption des Ammoniaks in Abhängigkeit von der Zeit. Die Arbeit enthält eine sehr ausführliche Beschreibung der Apparatur, schematische Darstellungen der Einzelteile und genaue Angaben zur Konstanthaltung der äußeren Bedingungen. Wegen der Fülle der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1089—1095 (1958). Citrus Exp. Stat. Univ. Calif. Riverside, Calif., Sunkist Growers Inc. Ontario; Monsanto Co., St. Louis (USA). H. Specker

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Atmosphärische Luft. *Zur Ultramikrobestimmung von Stickstoffdioxyd in der Luft* absorbieren M. B. Jacobs und S. Hochheiser[1] das Stickstoffdioxyd in Natronlauge und messen das gebildete Nitrit colorimetrisch über einen Azofarbstoff. Schwefeldioxyd ist ohne Einfluß auf das Verfahren, da es vor der Bestimmung zu Sulfat oxydiert wird. — *Ausführung.* Ein automatischer Luftprobensammler wird mit 30—35 ml 0,1 n Natronlauge, die 2 ml Butylalkohol im Liter enthält, beschickt und die Luft mit etwa 1,3 l/min durchgesaugt. Die Absorptionslösung wird dann mit 1 Tr. 1%iger Wasserstoffperoxydlösung versetzt, gemischt und 10 ml einer wäßrigen Lösung mit 20 g Sulfanilamid und 50 ml Phosphorsäure in 1000 ml werden zugegeben. Nach Zusatz von 1 ml einer 0,1%igen N-(1-Naphthyl)-äthylendiamindihydrochloridlösung wird die Lösung auf 50 ml aufgefüllt. Nach 30 min wird die Absorption bei 550 mμ gegen einen Blindansatz gemessen und der Stickstoffdioxydwert einer Eichkurve entnommen. Das Verfahren gestattet die Bestimmung von 1 Teil NO_2 in 100 Millionen Teilen Luft. Die in New York ermittelten Werte schwanken zwischen 1—3 pphm NO_2.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 426—428 (1958). Dep. Air Pollution Control, New York (USA). H. Zimmer

F. T. Eggertsen und F. M. Nelsen[1] beschreiben eine Apparatur zur *gaschromatographischen Bestimmung von Spuren C_2—C_5-Kohlenwasserstoffen in Maschinenauspuffgasen und Stadtluft.* Die untere Nachweisgrenze liegt bei 0,05 ppm oder noch tiefer. — *Apparatur.* Neben den üblichen Bestandteilen eines Gaschromatographen enthält das beschriebene Gerät eine Kühlsäule (~30 cm lang, ~8 mm äußerer ⌀, U-förmig), die mit 6 ml Dimethylsulfolan auf Firebrick (40 g Flüssigkeit auf 100 g Trägermaterial, 20—30 mesh) gefüllt ist. Zum Aufnehmen der Probe wird die Säule mit flüssigem Sauerstoff gekühlt. Die Trennsäule ist ~7,5 m lang (~6 mm ⌀), sie wird mit der gleichen Mischung gefüllt und trennt die Komponenten bei 0° C (Eiswasser). Die Kontrolle am Säulenende erfolgt mit einer Gow-Mac-Wärmeleitfähigkeitszelleneinheit (Modell 9285), bei der in allen 4 Zweigen der Wheatstoneschen Brückenschaltung eine Meßzelle liegt. Um eine große Empfindlichkeit zu erreichen, arbeitet die Brücke mit einem relativ hohen Strom von 300 Milliamp. — *Arbeitsweise.* Die Proben (einige 100 ml Maschinenauspuffgase oder 5—10 l Luft) werden zur Beseitigung von Wasser oder sauren Bestandteilen durch eine Ascaritsäule (~20 cm lang, ~6 mm ⌀) innerhalb von 10—45 min in die Kühlsäule gebracht. Nun wird die Säule über eine zweite Ascaritsäule mit der Trennsäule verbunden und 20—30 min mit Helium gespült (~60 ml/min). Die Kühlsäule wird auf 0° C aufgewärmt und die Probe in die Trennsäule gespült. Das Chromatogramm wird mit einem 1-mV-Schreiber registriert (Papiergeschwindigkeit ~60 cm/Std). Die Bandenfläche wird mit einem Planimeter bestimmt unter der Annahme, daß sie den Gew.-% proportional ist. — Die Analysen einer Standardmischung von C_2—C_5-Kohlenwasserstoffen (Phillips Petroleum Co., Nr. 40), eines Schiffsmaschinenabgases und zweier Stadtluftproben werden mitgeteilt. Die beiden letzten Proben enthielten 13 Komponenten und eine Gesamtmenge KW von 5,59 bzw. 1,95 ppm (Gewicht). Einzelheiten der Nachweisgrenzen und der möglichen Verbesserung der Arbeitsweise werden diskutiert.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1040—1043 (1958). Shell Development Co., Emeryville, Calif. (USA). D. Jentzsch

Bestimmung von Carbonylverbindungen in der Atmosphäre. F. H. Goldman und H. Yagoda[1] haben ein Verfahren zur Bestimmung von Formaldehyd in der Luft angegeben, bei dem man die Luft durch 1%ige Natriumhydrogensulfitlösung

leitet, in der der Aldehyd bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 28 l/min zu 95% absorbiert wird. In der Lösung wird der Hydrogensulfitüberschuß mit Jod entfernt; die Aldehydbisulfitverbindung wird dann mit einem Acetat-Carbonatpuffer zerlegt und das frei gewordene Sulfit wird mit Jod titriert. K. W. WILSON[2] erweitert nun diese Methode auf die Bestimmung anderer Aldehyde und Ketone (*Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, Isobutyraldehyd, Aceton* und *Methyläthylketon*) in dem Konzentrationsbereich 0,3—0,5 ppm. Die Methode wird dadurch etwas verbessert, daß man an Stelle der 25 ml Pufferlösung nur 10 ml zusetzt. Dadurch wird eine unnötige Vergrößerung des Volumens der Lösung vermieden und eine bessere Erkennung des Titrationsendpunktes erreicht. Die Analysenergebnisse stimmen mit den Sollwerten im allgemeinen gut überein. Nachteile des Verfahrens sind seine verhältnismäßig geringe Empfindlichkeit und die lange Versuchsdauer. — *Arbeitsvorschrift.* Man versetzt 2 mit Fritten versehene Waschflaschen mit je 10 ml 1%iger wäßriger Natriumhydrogensulfitlösung und kühlt sie im Eisbad. Jetzt saugt man die zu prüfende Luft mit einer Geschwindigkeit von 2 l/min hindurch, bis wenigstens 12 μl Aldehyd absorbiert worden sind, wobei man weiter kühlt. Man nimmt die Gefäße aus der Apparatur und titriert mit 0,5 n Jodlösung auf erste Gelbfärbung, die man mit 0,05 n Thiosulfatlösung zurücknimmt. Nun setzt man Stärkeindicator zu und titriert mit 0,005 n Jodlösung bis zur schwachen Blaufärbung. Nach Zugabe von 10 ml Pufferlösung (80 g Natriumcarbonat und 20 ml Eisessig im Liter) titriert man mit 0,005 n Jodlösung auf neue Blaufärbung, die 30 sec bestehen bleiben soll. Ein Blindversuch mit 10 ml 1%iger $NaHSO_3$-Lösung ist durchzuführen und bei der Berechnung zu berücksichtigen.

[1] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **15**, 377 (1943). — [2] Analyt. Chemistry **30**, 1127—1129 (1958). Univ. Los Angeles, Calif. (USA). KLAUS BRODERSEN

Über ein Schnellverfahren zur Bestimmung von Cyanwasserstoff in der Luft berichten B. E. DIXON, G. C. HANDS und A. F. F. BARTLETT[1]. Cyanwasserstoff wird mit Hilfe eines Indicatorpapiers als Berliner Blau nachgewiesen und kann bei Konzentrationen über 10 ppm mit $\pm$ 10% Genauigkeit bestimmt werden, während bei HCN-Mengen unter 10 ppm, die Genauigkeit $\pm$ 20% beträgt. — *Ausführung.* Filtrierpapier wird 5 min mit 100 ml 10%iger Eisen(II)-sulfatlösung getränkt und dann getrocknet. Es werden Streifen von 3,5 × 2,5 cm geschnitten, die 15 sec in 20%ige carbonatfreie Natronlauge getaucht werden. Die Streifen werden im evakuierten Exsiccator getrocknet und verschlossen aufbewahrt. Zur Cyanwasserstoffbestimmung in der Luft wird ein Streifen Testpapier vertikal in einem Absorptionsrohr befestigt, das mit einem Aspirator verbunden ist. Die Luft wird mit 6 ml/sec durchgesaugt. Die Gesamtmenge soll 360 ml betragen. Der Streifen wird in 30%ige Schwefelsäure getaucht und die nach 30—60 sec auftretende Blaufärbung wird mit einer Standardfarbskala verglichen. Für genauere Bestimmungen kann das Papier mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit der Standardskala verglichen werden. Der Test wird von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd in Mengen unter 50 ppm und von Ammoniakkonzentrationen unter 400 ppm nicht gestört.

[1] Analyst **83**, 199—202 (1958). Dep. Government Chemist, London W.C.2. H. ZIMMER

Zur Bestimmung von Kohlendioxyd in Auspuffgasen benutzen J. L. PARSONS, J. C. NEERMAN, J. R. LIFSITZ und F. R. BRYAN[1] ein selbstgebautes IR-Filterphotometer. Der wesentliche Teil des Photometers ist ein Filter mit hoher Durchlässigkeit und kleiner Bandbreite bei 4,29 μ. Die schmale Band-Durchlässigkeit bewirkt ein Mehrschichten-Interferenzfilter aus Germanium und Kryolith auf der einen Seite einer dünnen Glasplatte. Durchgehende Seitenbanden über 4,29 μ werden durch die

Glasplatte unterdrückt, unter 4,29 μ durch ein Langwellen-Durchlaßfilter in Verbindung mit dem Mehrschichten-Interferenzfilter[2]. Die Durchlässigkeit dieser Filterkombination beträgt bei 4,29 μ 37%, die Halbwertsbreite 0,069 μ. Die Lichtquelle und der Empfänger entsprechen den üblichen Anordnungen der IR-Photometer. Als Küvettenfenster verwenden die Verff. dünne Glimmerplättchen ($\sim$ 0,005 cm); sie sind besonders beständig gegen mechanische und chemische Beanspruchung. Die Küvette (d = 1 cm) enthält zwei Ansätze für ein- und ausströmende Gase. Der Fehler zwischen 1—18% Kohlendioxyd beträgt maximal 10%; die Werte liegen etwas höher als die Vergleichsergebnisse mit der Orsatapparatur.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1055—1057 (1958). Sci. Lab., Ford Motor Co., Dearborn, Mich. (USA). — [2] Mooney, C. F., u. A. F. Turner: Fort Belvior Infrared Colloquium, Conference on Infrared Optical Materials, Filters and Films, Paper 10, Febr. 10. 1955. H. Specker

Die gaschromatographische Bestimmung kleinster Mengen Schwefelkohlenstoff in Kohlendioxyd und inerten Gasen (Luft, N_2, O_2, Edelgase) nach vorangegangener Anreicherung an Blaugel beschreiben J. Sverak und P. L. Reiser[1]. Mit der beschriebenen Apparatur[2] gelingt es, 1,5 mg CS_2/Nm³ (entspricht 0,00002 Vol-% CS_2) quantitativ zu bestimmen. Die Identifizierung der entsprechenden Bande erfolgt mit dem Durchbruchsvolumen (241 Ncm³), die quantitative Auswertung über die Bandenfläche. Die Genauigkeit beträgt bei 5 mg CS_2/Nm³ etwa $\pm$ 10% (relativ). Ohne Anreicherung liegt die Erfassungsgrenze bei etwa 350 mg CS_2/Nm³ in 20 ml Probe. — *Apparatur und Arbeitsweise.* Die Gasprobe wird mit einer Geschwindigkeit von 1 Ncm³/sec über ein Trockenröhrchen (gefüllt mit Magnesiumperchlorat) in eine Anreicherungssäule geleitet (Länge 400 mm, ⌀ 10 mm, Säulenvolumen 31,5 ml, gefüllt mit Blaugel von 0,1—0,2 mm Korngröße), wobei aus dem Gasgemisch bei 0° C der Schwefelkohlenstoff adsorbiert wird; die inerten Gase strömen nach außen ab. Bei dem gewählten Säulenvolumen beträgt das optimale Probevolumen 5 Nl. Nach der Probenaufgabe wird die Säule innerhalb von 20 min auf 200° C aufgeheizt. Der dabei desorbierte Schwefelkohlenstoff wird mit Stickstoff (2 Nl/Std) in die „Temperiersäule" [Länge 250 mm, ⌀ 6 mm, gefüllt mit Dimethylsulfolan (20%) auf Sterchamol, Korngröße 0,1—0,2 mm] gespült. Diese Säule dient in erster Linie zur Temperierung des desorbierten Gases, in zweiter Linie zur Trennung des Schwefelkohlenstoffes von mitadsorbiertem inertem Gas. Die Registrierung erfolgt mit Wärmeleitfähigkeitszellen in Verbindung mit einem Multiflexgalvanometer (MGF 2, Fa. Dr. B. Lange, Berlin) und einem Nachlaufschreiber (Type 3 der gleichen Fa.).

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 426—433. Österr. Stickstoffwerke AG. Linz. — [2] Siehe auch J. Sverak und P. L. Reiser: Mikrochim. Acta **1958**, 159; vgl. diese Z. **164**, 338 (1958). D. Jentzsch

Über ein coulometrisches Verfahren zur kontinuierlichen Sauerstoffbestimmung berichten I. Sakamaki und S. Yuki[1]. Das zu untersuchende Gas durchströmt eine Zelle mit elektrolytisch erzeugtem Chrom(II)-salz, das nach der Sauerstoffaufnahme in Chrom(III)-salz übergeht. Die Elektrolyse wird so gesteuert, daß Chrom(II)-salz in sehr geringem Überschuß erzeugt wird. Der verbrauchte Strom ist proportional der Sauerstoffkonzentration. Die Kontrolle der Konzentration der Absorptionslösung erfolgt automatisch.

[1] Jap. Analyst **7**, 33—37 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Kurosaki Factory Mitsubishi Chem. Ind. Ltd. H. Zimmer

Wasseruntersuchung. L. KRIEGER[1] verbessert seine Methode zur *Bestimmung kleiner Mengen Ammoniak im Wasser*[2] dadurch, daß er an Stelle des Diffusionsgefäßes nach CONWAY den Apparat von P. FLEURY[3] verwendet, der eine größere Flüssigkeitsmenge aufnehmen kann. Allerdings wird dann die Diffusionszeit länger. — *Ausführung.* In die große Kammer des Diffusionsgefäßes bringt man 33,3 ml des zu untersuchenden Wassers, in die kleine 1 ml 0,01 n Schwefelsäure und erwärmt 30 min auf 37° C. Dann versetzt man die Probe mit 1 ml einer Lösung aus 10 g NaOH, 20 g $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$ und 60 g dest. Wasser. Nach etwa 24 Std (bei 37° C) gibt man 1 ml Neßlersches Reagens hinzu und colorimetriert. — Mit einer Ammoniumchloridlösung bekannten Gehaltes wird eine Eichkurve aufgestellt.

[1] Ann. pharmac. franç. **15**, 731—733 (1957). Châtillon-en-Bazois, Nièvre (Frankreich). — [2] KRIEGER, L.: Ann. Biol. clin. **9**, 519 (1951). — [3] Fiches de Chimie Biologique. Urine, 4 bis. G. DENK

Über die Bestimmung von Monobromamin und Monochloramin in Wasser berichtet J. K. JOHANNESSON[1]. Die bei der Chlorierung von brom- und ammoniakhaltigen Wässern entstehenden Monobrom- und -chloramine lassen sich amperometrisch mit Phenylarsenoxyd bestimmen. — *Ausführung.* 200ml der zu prüfenden Lösung werden mit 0,2 g Natriumhydrogencarbonat versetzt. Der Ausschlag wird abgelesen und 1 ml 1 n Ammoniumsulfatlösung zugesetzt. Sinkt der Ausschlag ab, so ist freies Chlor oder Brom vorhanden. Die Lösung wird mittels rotierender Platinelektrode mit Phenylarsenoxydlösung (siehe unten) bis zur Konstanz des Ausschlages titriert. Die verbrauchte Menge entspricht dem vorhandenen freien Brom oder dem Monobromamin. Nach Zusatz von 1 ml 1%iger Kaliumjodidlösung wird weiter titriert. Die jetzt verbrauchte Menge entspricht dem freien Chlor oder Monochloramin. Der Gesamtverbrauch wird wie üblich auf freies Chlor umgerechnet. Vergleiche mit der F.A.S.-Methode zeigen die Anwendungsfähigkeit des Verfahrens. — *Phenylarsenoxydlösung.* Man löst 0,4 g Phenylarsenoxyd in verd. Alkali und verdünnt auf etwa 1 l. Der p_H-Wert wird mit verd. Salzsäure auf 6—7 eingestellt und das Volumen auf 1000 ml aufgefüllt. Der Gehalt wird durch Titration mit Jodlösung (Stärke als Indicator) bestimmt.

[1] Analyst **83**, 155—159 (1958). Council. Lab., Wellington (Neuseeland). H. ZIMMER

Zur spektrophotometrischen Kupferbestimmung mit 2,2′-Chinolyl reduzieren J. P. RILEY und P. SINHASENI[1] das Kupfer und extrahieren den Kupfer(I)-komplex mit n-Hexanol. 27 μg Cu/l Seewasser lassen sich noch mit einer Genauigkeit von 2.5% bestimmen. — *Ausführung. 1. Kupferbestimmung in Seewasser.* Die durch Filtration geklärte Probe (900 ml) wird in einem 1 l-Scheidetrichter mit 5 ml 25%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung und 10 ml Pufferlösung (136 g Natriumacetat-Trihydrat in 1 l Wasser) versetzt und 5 min mit 8 ml einer Reagenslösung (0,03 g 2,2′-Dichinolyl in 100 ml n-Hexanol) geschüttelt. Nach der Phasentrennung wird die wäßrige Phase nochmals mit 2 ml der Hydroxylaminlösung und 3 ml der Reagenslösung 3 min geschüttelt. Nach Wiederholung der Extraktion mit 3 ml Reagenslösung werden die vereinigten Extrakte in einem 10 ml-Meßkolben mit 0,5 ml 1%iger äthanolischer Hydrochininlösung versetzt und mit n-Hexanol zur Marke aufgefüllt. Man mißt anschließend die optische Dichte der Lösung in 4 cm-Zellen bei 540 mμ. Die Eichkurve wird mit demineralisiertem Wasser, dem 10—20 μg Kupfer zugesetzt worden sind, in gleicher Weise bereitet. — *2. Kupferbestimmung in Gesteinen. a) Silicate.* 0,6—1,0 g der Probe werden in einem Platintiegel mit 2 ml konz. Salpetersäure und 15 ml 40%iger Flußsäure auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 1,5—2 g Kaliumhydrogensulfat durch 15 min langes Schmelzen aufgeschlossen. Den erkalteten Kuchen löst man in

100 ml Wasser und 1,5 ml konz. Salzsäure, füllt auf 250 ml auf, entnimmt 100 ml und verfährt wie oben weiter, jedoch extrahiert man mit 6, 2,5 und 2 ml Reagenslösung. — *b) Carbonate.* 5 g Probe löst man in 30 ml 4 n Salpetersäure, dampft zur Trockne ein, nimmt in 10—15 ml konz. Salpetersäure auf, und dampft wiederum zur Trockne ein. Der Rückstand wird 2mal mit 15 ml konz. Salzsäure abgeraucht, wie bei „Silicaten" gelöst, und wie oben weiter verfahren. — *3. Kupferbestimmung in biologischem Material.* 0,5—3 g Probe werden mit 10—15 ml konz. Salpetersäure im Erlenmeyerkolben erhitzt. Man dampft zur Trockne ein und wiederholt dies mit 10—15 ml-Portionen bis zur Zerstörung der organischen Substanz. Nach Zusatz von 2 ml 60%iger Perchlorsäure wird bis zum Auftreten von weißen Nebeln erhitzt. Man löst in Wasser und verfährt wie oben weiter.

[1] Analyst **83**, 299—304 (1958). Univ. Liverpool (England). KLAUS BRODERSEN

Zur Bestimmung geringer Kohlenstoffmengen in Metallen stellt R. E. FRYXELL[1] Untersuchungen an mit dem Ziel, die Genauigkeit der einfacheren, bei Normaldruck arbeitenden Verbrennungsverfahren auch bei Kohlenstoffgehalten $< 0{,}005\%$ den mit wesentlich größerem apparativen Aufwand arbeitenden Vakuum-Verbrennungsmethoden anzugleichen. — Die Probe wird in bei 1100° C vorgeglühten Tiegeln in einem Hochfrequenzinduktionsofen in gereinigtem Sauerstoff bei Normaldruck und einer Fließgeschwindigkeit von 300—400 ml/min verbrannt. Das Kohlendioxyd wird in 0,004 n Natronlauge absorbiert und konduktometrisch nach der Methode von E. L. BENNET, J. H. HARLEY und R. M. FOWLER[2] bestimmt. Die Blindwerte werden auf geringe, gleichbleibende Werte herabgedrückt, indem man die Verbrennungstemperatur in engen Grenzen konstant hält. Dazu wird in den Kreis ein regulierbarer Transformator eingebaut, mit dem die Spannung stets so eingestellt wird, daß die Stromstärke zwischen 300—350 Milliamp. liegt. Bei Kohlenstoffgehalten von weniger als 0,001% wird die Verwendung eines Probenhalters empfohlen, der die Zugabe der Probe bei geschlossener Apparatur gestattet (Abb. im Original).

[1] Analyt. Chemistry **30**, 273—275 (1958). General Electric Co., Pittsfield, Mass. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **22**, 445 (1950); vgl. diese Z. **133**, 235 (1951).

H. GARSCHAGEN

Die Bestimmung von Wasserstoff in Magnesium nach der Verbrennungsmethode[1] wird von M. CODELL und G. NORWITZ[2] so modifiziert, daß an Stelle von 2—3 g Substanz 15 g in einem Porzellan- oder Aluminiumschiffchen verbrannt werden können. Das Schiffchen befindet sich in einem Sillimanit-Schutzrohr. Es wird vor der Analyse bei 1100° C ausgeglüht und dann in einer Muffel bei 500° C aufbewahrt. Durch Anwendung einer nur aus Glasteilen zusammengesetzten Apparatur gelingt es, den Blindwert auf 0,1 mg zu reduzieren. Dem Verbrennungssauerstoff wird Argon beigemischt, um eine gleichmäßige Verbrennung des Magnesiums zu gewährleisten und ein Zurücksteigen und Einsaugen von wasserstoffhaltiger Luft aus der Laboratoriumsatmosphäre am Ende der Apparatur zu verhindern. Die Geschwindigkeit des Sauerstoffstromes soll etwa 250 ml/min betragen. Durch geeignete Absorptionsmittel kann parallel zur Wasserstoffbestimmung auch der Kohlenstoffgehalt ermittelt werden. Nach den Beleganalysen werden Wasserstoffgehalte von 0,002 und 0,0007% mit einer maximalen Abweichung von 0,0004% bzw. 0,0002% bestimmt.

[1] BOBALEK, E. G., u. S. A. SHRADER: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **17**, 544 (1945). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 265—269 (1958). Pitman-Dunn Labs., Frankford Arsenal Philadelphia, Pa. (USA). H. GARSCHAGEN

Zur photometrischen Berylliumbestimmung in Aluminium, Eisen, Kupfer, Blei, Titan und deren Legierungen eignet sich nach Untersuchungen von

U. T. Hill[1] die Methode mit *Eriochromcyanin R*[2]. Zur Maskierung der störenden Ionen setzt man ÄDTA und Cyanid zu, arbeitet bei p_H 9,8 und photometriert bei 512 mμ. Die Eichkurve ist bis zu 10 μg Beryllium in 50 bzw. 25 ml Lösung linear. — *Ausführung. Berylliumbestimmung in Aluminium.* Genau 1 g der Probe wird in einem 250 ml-Becherglas mit 20 ml verd. Salzsäure (1:1) gelöst, im Meßkolben auf 100 ml verdünnt und 1 ml dieser Lösung in einem 50 ml-Meßkolben mit 5 ml 5%iger ÄDTA-Lösung, 5 ml 5%iger Natriumacetatlösung und 5 ml 0,09%iger Eriochromcyanin R-Lösung versetzt. Man fügt 10%ige Natronlauge zu, bis die ursprünglich rote Lösung über eine Gelbfärbung in eine dunkelpurpurgefärbte Lösung übergegangen ist. Jetzt werden 5 Tr. 10%iger Salzsäure zugesetzt und damit ein p_H-Wert zwischen 9,7 und 9,8 eingestellt. Nach dem Verdünnen zur Marke unter p_H-Kontrolle photometriert man in 2 cm-Zellen bei 512 mμ. — *Berylliumbestimmung in Stahl.* 1 g der Probe wird wie oben behandelt, der p_H-Wert wird hier jedoch mit 10%iger Kalilauge eingestellt. Es muß darauf geachtet werden, daß das Eisen nur als Eisen(II) vorliegt. Man photometriert gegen eine ebenso bereitete Lösung eines berylliumfreien Stahls. — *Berylliumbestimmung in Kupfer.* 1 g der Probe wird hier in Salpetersäure (1:1) gelöst, sonst wie oben weiter verfahren, jedoch vor der p_H-Einstellung mit 10%iger Kaliumcyanidlösung versetzt, bis die Blaufärbung verschwindet. — *Berylliumbestimmung in Titan.* 1 g Probe wird in 25 ml konz. Salzsäure gelöst, sonst wie oben weiterverarbeitet. Im 50 ml-Meßkolben werden nur 2,5 ml ÄDTA-Lösung zuvor aber noch 4 Tr. 30%iger Wasserstoffperoxydlösung zugesetzt und der p_H-Wert mit Kalilauge eingestellt. — *Berylliumbestimmung in Oxyden.* Hier wird mit Salzsäure abgeraucht und das SiO_2 wie üblich entfernt. Man schließt dann durch Schmelzen mit 1—2 g Kaliumhydrogensulfat auf und arbeitet wie oben weiter.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 521—524 (1958). Inland Steel Co., Indiana Harbor, Ind. (USA). — [2] Hill, U. T.: Analyt. Chemistry **28**, 1419 (1956); vgl. diese Z. **156**, 463 (1957). Klaus Brodersen

Die Verfahren zur Bestimmung von Spuren an Verunreinigungen in Reaktormaterialien werden von J. Minczewski[1] unter besonderer Berücksichtigung der in Polen entwickelten Methoden besprochen. In einzelnen handelt es sich um die spektrophotometrischen und spektrographischen Bestimmungsmethoden von Bor in Graphit und anderen Reaktormaterialien, dann um die Bestimmungsmethoden von Li, Na, K und Ca und schließlich um die Methoden zur Reinheitsprüfung von Uran und den Hilfsmaterialien (54 Literaturzitate).

[1] Nukleonika (Warszawa) **2**, 617—629 (1957) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Kernforsch. Warschau (Polen). A. Kurtenacker

Eine Methode zur colorimetrischen Kupferbestimmung in Zinn beschreiben S. Ikeda und H. Nagai[1]. Die zu untersuchende Metallprobe wird in konz. Salzsäure gelöst und die Lösung mit Wasser auf eine Salzsäurekonzentration von 0,3 n verdünnt. Zur Maskierung des Kupfers wird die Lösung mit ÄDTA versetzt und zur Fällung des Zinns gesätt. Oxalsäurelösung zugegeben. Ein aliquoter Teil des Filtrates wird zur Zerstörung des Kupfer-ÄDTA-Komplexes mit einigen Tropfen Ammoniumeisen(III)-sulfatlösung versetzt. Das Kupfer wird als Diäthyldithiocarbaminatkomplex mit CCl_4 extrahiert und in der üblichen Art colorimetrisch bestimmt. Das Verfahren eignet sich zur Bestimmung geringer Kupfermengen neben einem großen Zinnüberschuß.

[1] Jap. Analyst **7**, 76—79 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Saganoseki Smelting Plant, Nippon Mining Comp. (Japan). H. Zimmer

Die coulometrische Reduktion von Oxyden auf Zinnplattierungen untersuchen R. P. Frankenthal, T. J. Butler und R. T. Davis jr.[1]. In ungepufferten Elektrolytlösungen von p_H 3—4 und gepufferten Elektrolytlösungen von p_H 5—7 erhalten Verff. gleiche Werte (ausgedrückt in Millicoulomb/cm²). In ungepufferten Lösungen bei p_H von 5 bis 7 ergeben sich niedrigere Werte, deren Auftreten Verff. durch Auflösung der Oxyde in der stark alkalischen Grenzschicht (p_H etwa 10—11) erklären. In der Elektrolytlösung gelöster Sauerstoff verursacht Fehler, die mit steigendem Oxydgehalt größer, mit wachsender Stromdichte kleiner werden. Kinetische Untersuchungen dieser Störungen ergeben, daß es sich um eine diffusionsgesteuerte Reduktion des gelösten Sauerstoffes an der Elektrodenoberfläche handelt.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 441—443 (1958). Steel Corp., Monroeville, Pa. (USA).
H. Wunderlich

Zur Sauerstoffbestimmung in Titan beschreiben S. J. Bennett und L. C. Covington[1] eine modifizierte Vakuumschmelzapparatur und Platinbadtechnik. In einem in Graphitpulver eingebetteten Graphittiegel werden 45 g Platin im Vakuum auf 1400° C erhitzt. In das Bad wird die Titanprobe (etwa 0,4 g) eingebracht und die Temperatur auf 1900° C gesteigert. Mit ein und demselben Platinbad können etwa 30 Analysen gemacht werden. Das entstehende Kohlenmonoxyd wird von Hopcalit oxydiert und als Dioxyd von Ascarit absorbiert. Bei einem Gehalt von 0,130% Sauerstoff in Titan beträgt die Abweichung 0,005%, bei 0,058% 0,0013%. Die Elemente Sn, Al, Mn, Cr, V, Ni, Fe, Zr und Mo stören nicht. Die verwendete Apparatur ist im Original abgebildet.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 363—365 (1958). Titanium Metals Corp. Henderson, Nev. (USA).
H. Garschagen

Für die Bestimmung von Zirkonium in Titanlegierungen eignet sich nach R. A. Papucci und J. J. Klingenberg[1] die bereits früher für Stahl[2], Aluminium-[3] und Magnesiumlegierungen[4] empfohlene Fällung mit *p-Brom- oder p-Chlormandelsäure*. — *Arbeitsweise*. Je nach Zirkoniumgehalt werden 0,25—2,0 g der Legierung in Salzsäure (1:4) (80 ml für 1 g Einwaage) gelöst. Bei Gegenwart nur geringer Mengen an Legierungsmetallen kann auch in Schwefelsäure gelöst werden. Zur Vermeidung einer Hydrolyse sollen Volumen und Acidität während des etwa 1stündigen Lösens beibehalten werden. — Bei Anwesenheit von Wolfram bleibt ein schwarzer Rückstand, der bei einem Zirkoniumgehalt von unter 0,75% vernachlässigt werden kann. Bei höheren Gehalten wird der Rückstand filtriert, mit Wasser gewaschen, in einem Platintiegel verascht und mit Kaliumhydrogensulfat geschmolzen. Die Schmelze wird in Salzsäure (1:4) oder in Schwefelsäure gelöst und mit dem Filtrat vereinigt. — Die gelöste Probe wird mit Salzsäure (1:4) auf etwa 200 ml verdünnt und unter Rühren entweder mit der äquivalenten Menge + 12% Überschuß an fester p-Brom- bzw. p-Chlormandelsäure oder mit einer 0,1 m wäßrigen Lösung (60 ml für je 10 mg Zirkonium) versetzt, wobei die erste Methode zu bevorzugen ist. Der Niederschlag wird 20 min bei 80—85° C absitzen gelassen und nach Abkühlen filtriert. Bei einem Niederschlag mit mehr als 20 mg Zirkonium empfiehlt es sich, mitgerissenes Titan durch Behandeln mit 15 ml 5%iger Kalilauge und 25 ml warmem Wasser in Lösung zu bringen und den abfiltrierten Zirkoniumniederschlag noch Lösen in Salzsäure (1:4) einmal umzufällen. — Der Niederschlag wird 10—12 mal mit Wasser ausgewaschen, in einem Platintiegel vorsichtig verascht, bei 1000° C geglüht und als Zirkoniumdioxyd gewogen. — Nach den Beleganalysen werden Zirkoniummengen von 0,1—10% mit einer maximalen Abweichung von 0,002—0,16% bestimmt, Hafnium wird bei der Fällung miterfaßt, während Aluminium, Chrom, Eisen,

Mangan, Beryllium, Bor, Calcium, Kobalt, Kupfer, Blei, Magnesium, Molybdän, Nickel, Niob, Silicium, Silber, Tantal, Zinn, Thorium und Vanadium nicht stören.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1062—1064 (1958). Broeman & Co. und Univ. Cincinnati, Ohio (USA). — [2] Klingenberg, J. J., u. R. A. Papucci: Analyt. Chemistry **24**, 1861 (1952); vgl. diese Z. **141**, 72 (1954). — [3] Papucci, R. A., D. M. Fleishman u. J. J. Klingenberg: Analyt. Chemistry **25**, 1758 (1953); vgl. diese Z. **144**, 155 (1955). — [4] Papucci, R. A., u. J. J. Klingenberg: Analyt. Chemistry **27**, 835 (1955); vgl. diese Z. **150**, 460 (1956). H. Garschagen

Zur Bestimmung von Spuren anderer Metalle in Zirkonium und seinen Verbindungen schüttelt O. G. Koch[1] die Lösung der Probe mit Ammoniumpyrrolidindithiocarbaminat, Dithizon und Chloroform aus, wobei die Metalle Ag, As, Au, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, In, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Pd, Pt, Sb, Se, Sn, Te, Tl, U, V und Zn extrahiert werden. Durch die folgende spektrographische Messung können 0,00001% mit einer Genauigkeit von ± 5 bis $\pm 15\%$ erfaßt werden. — *Ausführung.* Man versetzt 1 g des Metalls mit 10 ml Schwefelsäure (1:1), gibt in der Kälte vorsichtig Flußsäure hinzu, erwärmt langsam und erhitzt schließlich bis zum Auftreten von SO_3-Nebeln. Nach dem Erkalten nimmt man mit 6 n Salzsäure und Wasser auf. — Säureunlösliche Zirkoniumverbindungen schließt man mit der 5fachen Menge von 3 Teilen Na_2CO_3—K_2CO_3 und 2 Teilen Borax auf und löst nach dem Erkalten ebenfalls in Salzsäure + Wasser. — Zu der Lösung gibt man 20 ml 25%ige Ammoniumtartratlösung, stellt mit 6 n Ammoniak p_H 3,0 ein (Spezialindicatorpapier), extrahiert 3—4 mal mit 2 ml 5%iger wäßriger Carbaminat- und 15 ml 0,01%iger Dithizonlösung in Chloroform und schließlich mit 2 ml Carbaminatlösung und 15 ml Chloroform. Man stellt nun mit 6 n Ammoniak p_H 5,0 ein, wiederholt die gesamte Extraktion, fügt 15 ml Ammoniumtartratlösung hinzu und extrahiert wieder in gleicher Weise bei p_H 7,0 und 9,0. Aus den Extrakten destilliert man das Chloroform ab, verascht unter Zusatz von Beryllium als Bezugselement [0,1%ig an $Be(NO_3)_2$ und 1%ig an KNO_3], löst den Rückstand in Königswasser und bringt die Lösung auf die Graphitelektroden.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 347—352. Neunkircher Eisenwerk A.G., Neunkirchen/Saar. G. Denk

Die Trennung von Antimon und Zinn durch Anionenaustausch führen J. Dawson und R. J. Magee[1] mit Hilfe der Malonatkomplexe dieser Elemente durch. In einer Säule von 1 cm² Querschnitt und 43 cm Höhe wird Amberlite IRA 400 (oder 410) (50—72 B.S.S. mesh) mit 3%iger Malonsäurelösung 3 Std stehen gelassen und dann mit Wasser neutral gewaschen. In der Probelösung müssen die Elemente in der höchsten Oxydationsstufe vorliegen. Hierzu wird die stark saure Lösung mit 1—2 g Kaliumchlorat oder -perchlorat versetzt und nach 5 min zum Kochen erhitzt, um Chlor zu vertreiben. Zu der 10 ml betragenden Lösung werden 2—3 g Malonsäure und dann 9 n Ammoniak gegeben, bis der p_H-Wert 4,8 erreicht ist. Sollte während der p_H-Einstellung ein Niederschlag von Hydroxyden auftreten, so ist die Oxydation unvollständig. Die Lösung wird auf die Säule gebracht und das Vorratsgefäß dreimal mit je 1 ml Malonsäurelösung ausgespült. Nachdem alles in die Austauscherschicht eingelaufen ist, was etwa 20 min dauern soll, läßt man die Säule 15 min lang ruhig stehen und eluiert dann mit etwa 120 ml auf p_H 4,8 gepufferter Malonsäurelösung bei einer Geschwindigkeit von 0,5 ml/min/cm² das Antimon. Dann löst man mit etwa 100 ml 9 n Schwefelsäure bei einer Geschwindigkeit von 1 ml/min/cm² das Zinn ab. Die Verff. haben mit radioaktiven Isotopen (^{124}Sb und ^{113}Sn) gearbeitet und keine Beleganalysen angegeben.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 325—329. Univ. Belfast (Nordirland, Großbritannien). R. Klement

Zur Bestimmung von Antimon, Zinn und Blei, z. B. in *Weißmetall* oder *Zinnlegierungen* führen J. Dawson und R. J. Magee[1] die Trennung von Zinn und Antimon nach dem oben[2] beschriebenen Verfahren durch. Hierbei folgt das Blei dem Antimon, und es wird aus dieser Lösung durch Dithizon extrahiert. Der Anionenaustauscher Amberlite IRA 400 wird wie früher[2] beschrieben in die Malonatform gebracht und in einer Säule aus Pyrexglas von 75 cm Länge und 1 cm Durchmesser 30 cm hoch aufgeschichtet. Auch die Lösung der Elemente, in der Zinn und Antimon in den höchsten Oxydationsstufen vorliegen müssen, wird wie dort[2] beschrieben zubereitet, auf die Säule gebracht und durchlaufen gelassen. In den ersten 120 ml des Eluates mit Malonatpuffer (p_H 4,8) sind Antimon und Blei enthalten. Man füllt die Lösung auf 250 ml auf und bestimmt die Metalle photometrisch. Das Zinn wird dann von der Säule durch 100 ml 9 n Schwefelsäure abgelöst und das Eluat auf 250 ml aufgefüllt. — *Bestimmung von Zinn.* 10 oder 20 ml der Lösung werden mit Ammoniak auf p_H 7 gebracht und dann mit 2 ml 5 n Schwefelsäure versetzt. Nach Mischen und Abkühlen auf Raumtemperatur fügt man 10 ml Kaliumjodid-Ascorbinsäure-Reagens(I) zu (15 g Kaliumjodid + 2,5 g Ascorbinsäure in 100 ml Wasser; am besten immer frisch zubereiten). Zu der in einen Scheidetrichter gebrachten Mischung fügt man aus einer Bürette 15,0 bis 25,0 ml 0,1%iger Oxinlösung in Chloroform und schüttelt 3—4 min kräftig durch. Nach dem Absetzen filtriert man die Chloroformschicht durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß und mißt die optische Dichte in einem „Spekker" Absorptiometer mit den Filtern Kodak Nr. 543 und Wratten Nr. 2 mit einer Quecksilberdampflampe. Mit Hilfe einer auf gleiche Weise aus einer Standardlösung erhaltenen Eichkurve ermittelt man den Zinngehalt. — *Bestimmung des Antimons.* 10 oder 20 ml der Lösung werden in einem 50 ml-Meßkolben mit 4,5 ml konz. Schwefelsäure versetzt und dann mit Wasser bis 25 ml verdünnt. Nach dem Abkühlen werden 25 ml I zugesetzt. Nun wird zur Marke aufgefüllt und nach 10 min kräftig durchgeschüttelt. Man mißt im „Spekker" in einer 2 cm-Zelle mit dem Kodak-Filter Nr. 543 und entnimmt den Antimonwert aus einer Eichkurve. — *Bestimmung von Blei.* In der auch das Antimon enthaltenden Lösung kann das Blei mit Hilfe von Dithizon bestimmt werden. 10 oder 20 ml der Lösung verdünnt man mit Wasser auf etwa 25 ml und fügt 75 ml Cyanidreagens hinzu (350 ml Ammoniak [D 0,88] + 30 ml 10%ige Kaliumcyanidlösung + 1,5 g Natriumsulfit auf 1 l verdünnt). Man bringt die Mischung in einen Scheidetrichter und läßt aus einer Bürette 25,0—50,0 ml frisch bereitete 0,01%ige Dithizonlösung in Chloroform zufließen, schüttelt 90 sec und filtriert dann die organische Phase durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß. Die optische Dichte wird im „Spekker" mit dem Kodak-Filter Nr. 549 und einer Wolframlampe gemessen. Den Bleigehalt entnimmt man einer Eichkurve. Während Antimon diese Bestimmung nicht stört, wird sie von Kupfer beeinflußt. Kleine Mengen Kupfer können durch Reduktion mit 20%iger Hydroxylammoniumchloridlösung vor dem Zusatz des Cyanidreagenses unschädlich gemacht werden. Bei größeren Mengen wird wie folgt verfahren: Die Lösung, die Antimon, Blei und Kupfer enthält, bringt man mit verdünnter Schwefelsäure auf p_H 2—2,5. Dann fügt man 50 ml 0,1%ige Oxinlösung in Chloroform hinzu und schüttelt 1 min. In der wäßrigen Phase kann man nun Blei und Antimon wie zuvor beschrieben ermitteln. — Beleganalysen mit Mischungen und Legierungen beweisen die sehr gute Brauchbarkeit des Verfahrens.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 330—336. Univ. Belfast (Nordirland, Großbritannien). — [2] Vgl. das vorstehende Referat. R. Klement

Mit der Analyse von Wismutlegierungen mit Uran- und Neodym- bzw. Praseodymgehalten befassen sich G. W. C. Milner und J. W. Edwards[1] in Fortsetzung früherer Arbeiten[2]. Nach Abtrennung von Wismut als Diäthyldithiocarbaminat-

komplex mit Chloroform in 1 n salpetersaurer Lösung wird das Uran in acetatgepuffertem Medium bei p_H 5,5—6,0 ebenfalls mit Chloroform extrahiert und bei 400 -420 mμ photometrisch bestimmt. Die in der wäßrigen Phase verbleibenden Seltenen Erden werden bei p_H 5,6—5,8 mit ÄDTA gegen Xylenolorange als Indicator titriert. — *Arbeitsweise.* Die Legierung wird nach Lösung in 25 vol-%iger Salpetersäure auf ein geeignetes Volumen aufgefüllt und die Säurekonzentration auf etwa 1 n eingestellt. — *Wismut und Seltene Erden (angenäherte Bestimmung).* Ein etwa 100 mg Wismut enthaltender aliquoter Teil wird mit Wasser auf 100 ml verdünnt, auf etwa p_H 1,5 eingestellt und nach Zugabe von 2 –3 Tr. Xylenolorangelösung (50 mg Indicator werden in 10 ml Äthanol gelöst und mit Wasser zu 50 ml verdünnt) mit 0,02 m ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag Rosa-Gelb titriert (1 ml $\simeq$ 4,18 mg Bi). Zur austitrierten Lösung gibt man 10 ml 20%ige Ammoniumacetatlösung, reguliert auf p_H 5,6—6 ein und titriert die wieder rosa gewordene Lösung mit 0,02 m ÄDTA-Lösung bis zum Umschlag nach Gelb (1 ml $\hat{=}$ 2,885 mg *Neodym* bzw. 2.818 mg *Praseodym*). — *Uran.* Ein anderer aliquoter Teil der Auffüllung (bis zu 1 g Einwaage in 25 ml) wird in einem Scheidetrichter gegebenenfalls mit 1 n Salpetersäure zu 25 ml verdünnt und 30 sec mit 50 ml 5%iger chloroformiger Diäthylammoniumdiäthyldithiocarbaminat(DÄTC)-Lösung geschüttelt. Nach der Phasentrennung wird die Chloroformschicht verworfen und die Extraktion so lange mit je 5 ml 5%iger chloroformiger DÄTC-Lösung wiederholt, bis die organische Phase farblos bleibt. Die wäßrige Schicht wird mit 20 ml Chloroform gewaschen, im Scheidetrichter mit 10 ml 20%iger Ammoniumacetatlösung versetzt und durch tropfenweise Zugabe von 0,880 n Ammoniak auf p_H 5,6—6 eingestellt (Indicatorpapier). Anschließend extrahiert man das Uran durch aufeinanderfolgendes Ausschütteln mit je 25, 15 und 10 ml 0,5%iger (bei Urangehalten über 10 ml mit 1%iger) DÄTC-Lösung und photometriert die in einem 100 ml-Meßkolben mit Chloroform aufgefüllten vereinigten Auszüge mit Ilford-Filter 601 in einer 1 cm-Küvette gegen Wasser. Bei Urangehalten oberhalb 6 mg/100 ml wird ein aliquoter Teil noch einmal mit Chloroform verdünnt. Die Aufstellung einer Eichkurve erfolgt mit Hilfe einer Standarduranlösung für den Bereich 0—6 mg Uran. — *Neodym oder Praseodym.* Die nach der Extraktion des Urans verbleibende wäßrige Lösung wird nach Verdünnen zu 100 ml mit einer zur Bindung der Seltenen Erden ausreichenden Menge 0,02 m ÄDTA-Lösung versetzt. Man gibt 100 mg Ascorbinsäure sowie 4 -5 Tr. 0,1%ige äthanolische Eriochromschwarz T-Lösung zu, stellt auf p_H 8—8,5 ein und titriert mit 0,02 m Mangan(II)-sulfatlösung bis zum Farbumschlag von Blau nach Rot. — An Stelle der indirekten Bestimmung kann man auch die uranfreie wäßrige Lösung bei p_H 5,6—6 direkt gegen Xylenolorange titrieren. Nach den Beleganalysen lassen sich Uran- und Neodym- bzw. Praseodymmengen von 0,2—5% mit guter Genauigkeit bestimmen. Der Zeitbedarf für eine vollständige Analyse beträgt nach dem Lösen etwa 30 min.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 513—519 (1958). Atomic Energy Res. Establ., Harwell (England). — [2] Milner, G. W. C., u. J. W. Edwards: Atomic Energy Res. Establ. Report C/R 2143 (1956); Analyst **82**, 593 (1957). — Milner, G. W. C., u. J. H. Nunn: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 494 (1957); vgl. diese Z. **163**, 149 (1958). H. Garschagen

Die Bestimmung von Vanadium im metallischen Vanadium, in Legierungen und in der Vanadinsäure führt F. Nouyrigat[1] auf potentiometrischem Wege durch Reduktion von V^V nach V^{IV} mit Mohrschem Salz aus. Die Lösung wird vorher mit Permanganat oxydiert und der Überschuß daran mit Mohrschem Salz weggenommen. Die Potentialkurve zeigt zwei Knickpunkte, einen ersten nach der Reduktion des Permanganats und einen zweiten nach der Überführung des Vanadiums in die 4wertige Stufe. Aus dem Verbrauch an Maßlösung zwischen diesen

beiden Punkten ergibt sich der Vanadiumgehalt. Vor dem zweiten Umschlagspunkt wird das Eisen durch Phosphorsäure maskiert. Im Gegensatz zu den Bestimmungen mit visuellem Umschlag betragen die Fehler im Durchschnitt nur 0,1%. — *Ausführung.* Je nach dem Vanadingehalt löst man 4,5—7,5 g Vanadinsäure in 300 ml 18 n Schwefelsäure und verdünnt auf 500 ml. Von Metallen bringt man 5,5—15,5 g mit 20 m 4 n Salpetersäure in Lösung, fügt 600 ml 18 n Schwefelsäure hinzu und verdünnt zum Liter. Zu 50 ml dieser Lösungen gibt man bei 70° C tropfenweise 1%ige $KMnO_4$-Lösung bis zur bleibenden Rosafärbung und 5 ml konz. Schwefelsäure und titriert mit einer 0,1 n Lösung von Mohrschem Salz bis zum ersten Knickpunkt (Änderung des Potentials an dieser Stelle etwa 100 mV/0,02 ml). Nun versetzt man die Lösung mit 15 ml konz. Phosphorsäure (D 1,71), gibt mit der Pipette 50 ml 0,1 n Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung hinzu und titriert weiter bis zum zweiten Umschlagspunkt.

[1] Bull. Soc. chim. France **1958**, 781—785. Établ. Kuhlmann, Levallois-Perret (Frankreich). G. Denk

Mit der Bestimmung von Spuren anderer Metalle im Reinstselen befaßt sich O. G. Koch[1] im Rahmen seiner Beiträge zur Spurenanalyse[2]. Aus der Lösung der Probe werden die Metalle mit Oxin und Dithizon ausgeschüttelt und dann spektralanalytisch ermittelt. Folgende Metalle lassen sich extrahieren: Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Th, V, Mo, U, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Sb und Bi. Etwa 10^{-5}% der Verunreinigungen können mit einer Genauigkeit von 10% erfaßt werden. — *Ausführung.* Man löst 1 g der Probe in Königswasser, raucht ab, nimmt mit Salzsäure und Wasser auf und stellt mit 6 n Ammoniak p_H 3,0 ein (Spezialindicatorpapier). Dann schüttelt man viermal mit 10 ml 0,1%iger Oxinlösung in Chloroform und 0,01%iger Dithizonlösung in Chloroform und noch einmal mit 20 ml Oxinlösung aus und wiederholt das Ausschütteln bei p_H 5,0. Man gibt 10 ml 10%ige Ammoniumtartratlösung hinzu, extrahiert dreimal bei p_H 7,0 und zweimal bei p_H 9,0, destilliert aus den Extrakten das Chloroform ab und verascht den Rückstand unter Zugabe von Be als Bezugselement trocken bei 350° C oder naß mit konz. Salpetersäure + Perchlorsäure. Der Rückstand wird in Königswasser gelöst und spektrographisch untersucht.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 402—405. Neunkircher Eisenwerk A.G. Neunkirchen/Saar. — [2] Koch, O. G.: Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 92, 151, 347; vgl. diese Z. **165**, 54, 55 (1959); **166**, 306 (1959). G. Denk

Um kleine Mengen Arsen in Selen zu bestimmen, fällt J. F. Reed[1] das Selen mit Schwefeldioxyd und mißt den Arsengehalt im Filtrat colorimetrisch nach Zusatz von Ammoniummolybdat. Kleine Mengen Silicium stören dabei nicht, wohl aber Phosphorsäure und farbige Ionen. Bei 20 ppm As beträgt die Abweichung 1,2 ppm. Größere Mengen können auch gravimetrisch als Pyroarsenat ermittelt werden. — *Ausführung.* Bis zu 2 g Selen löst man in einem kleinen Überschuß Salpetersäure, dampft ein, nimmt mit konz. Salzsäure auf und fällt das Selen mit dem gleichen Volumen mit Schwefeldioxyd gesätt. Wasser aus. Nach 3 Std filtriert man, wäscht mit Wasser, vertreibt im Filtrat das SO_2 mit einem inerten Gasstrom, gibt zu einem aliquoten Teil mit 2—40 μg As einen Überschuß an Salpetersäure und bringt zur Trockne. Den Rückstand löst man in 2 ml Wasser, neutralisiert mit Ammoniak gegen Kongorotpapier, gibt Reagenslösung (10 ml 1%ige Ammoniummolybdatlösung in 5 n Schwefelsäure + 1 ml 0,15%ige Hydrazoniumsulfatlösung, auf 100 ml verdünnt) hinzu und erhitzt 30 min im Dampfbad. Nach dem Abkühlen verdünnt man auf ein geeignetes Volumen und mißt die Extinktion bei 808 mμ gegen eine Blindlösung der Reagentien. Sind mehr als

1,6 μg As im Milliliter, so muß stärker verdünnt werden. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve. — Zur *gravimetrischen Bestimmung* versetzt man das Filtrat nach der Abtrennung des Selens mit einigen Millilitern Salpetersäure, erhitzt bis SO_3-Nebel entweichen, nimmt mit 50 ml 20%iger Salzsäure auf, fügt 1 g Magnesiumchlorid und 10 ml konz. Ammoniak hinzu und läßt über Nacht stehen. Dann filtriert man und verglüht bei 650° C zu $Mg_2As_2O_7$.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1122—1124 (1958). Westinghouse Res. Lab., Pittsburgh, Pa. (USA). G. Denk

Zur photometrischen Bestimmung kleiner Eisengehalte (> 0,01%) in Chrom, Mangan oder Nickel extrahieren K. Motojima und H. Hashitani[1] das Eisen aus der mit Oxin versetzten und auf p_H 2,5—3,3 eingestellten Probenlösung mit Chloroform. Die Hauptbestandteile (Cr, Mn, Ni) werden bei dem angegebenen p_H-Wert nicht oder nur wenig extrahiert und stören bei den benutzten Wellenlängen nicht, während der Eisen(III)-oxychinolinkomplex quantitativ von der Chloroformphase aufgenommen wird. — *Arbeitsweise.* Etwa 35 ml der sauren Probelösung (mit < 100 μg Fe^{III} und etwa 0,1 g Cr, Mn oder Ni) versetzt man mit Oxinlösung und stellt mit Ammoniak und Ammoniumacetat den oben angegebenen p_H-Wert ein. Dann verdünnt man auf 50 ml, extrahiert mit genau 10 ml Chloroform und photometriert den Extrakt nach Trocknung mit wasserfreiem Natriumsulfat bei der Wellenlänge eines der beiden Absorptionsmaxima im sichtbaren Spektralbereich (470 mμ und 580 mμ). Die von den Verff. angegebenen Analysenwerte sind gut.

[1] Jap. Analyst **7**, 28—33 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.). Japan Atomic Energy Res. Inst. Tokyo und Ritsumeikan Univ. (Japan). H. Hartkamp

Eisen, Stahl. *Ein kombiniertes Verfahren für die spektrographische Bestimmung der Verunreinigungen und Legierungsbestandteile im Stahl* empfiehlt R. H. Tyas[1] zur Durchführung schneller Analysen. Er fordert, daß auf einer Photoplatte jeweils 2 Aufnahmen gemacht werden. Als Entladungsart schlägt er einen einfachen ungesteuerten Funken und einen Gleichstromabreißbogen vor. Verf. hält es für zweckmäßig, aus den handelsüblichen Funkenerzeugern, wie z. B. Hilger BNF, fast alle Schalter, Kontaktwiderstände und Induktivitäten zu entfernen und lediglich eine kritische Induktivität von 0,003—0,006 mH darin zu belassen. Beim Arbeiten mit Gleichstromabreißbogen wird durchweg die obere Elektrode als Anode geschaltet. Im einzelnen werden in der Arbeit Analysenlinienpaare für folgende Elemente angegeben: Co, Ni, Cu, Sn, Mo, Cr, B, V, W, Mg, Ti, Al, Nb, Zr. Für jedes dieser Elemente wird eine besondere Eisenbezugslinie angegeben.

[1] Spectrochim. Acta **11**, 275—281 (1957). British Iron Steel Res. Assoc., Sheffield (England). J. van Calker

Über die Probenahme und Bestimmung von Wasserstoff im Stahl unter Betriebsbedingungen berichten H. Zitter und H. Krainer[1]. Für die Schmelzkontrolle wurde ein Gerät zur Bestimmung des diffundierbaren Wasserstoffs gebaut, mit dem verschiedenste Einflüsse bei der Behandlung der Proben von der Entnahme des Stahls aus dem Ofen bis zum Einschleusen der Proben in das Gerät genau untersucht wurden. Zur Entnahme des flüssigen Stahles aus dem Löffel wurden 3 Verfahren untereinander verglichen: 1. Abgießen in eine kleine geteilte Kupferkokille, 2. Abgießen in eine größere Kupferkokille, 3. Aufsaugen in evakuierte Glasröhrchen. Die höchsten und gleichzeitig gut wiederholbaren Wasserstoffgehalte wurden bei der Probennahme mit geteilter Kupferkokille und raschester Abkühlung in Wasser erhalten. Dieses Verfahren ist im Betrieb am einfachsten durchzuführen und kann zur Schnellbestimmung während des Schmelzvorganges

verwendet werden. Einzelheiten können dem mit 17 Abbildungen und 5 Zahlentafeln versehenen Original entnommen werden.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **29**, 401—408 (1958). Gebr. Böhler & Co., AG., Kapfenberg. H. Garschagen

Eine thermoelektrische Methode zur Schnellbestimmung des Kohlenstoffgehaltes im Stahl während des Schmelzprozesses beschreiben P. D. Korž und A. P. Eršova[1]. Die Thermospannung, die zwischen einer heißen und kalten „Löt"-stelle (bei der beschriebenen Anordnung handelt es sich um Kontaktstellen) an der abgeschreckten Stahlprobe auftritt, ist — bei Konstanz der übrigen Begleitelemente — ein Maß für den vorhandenen Kohlenstoff. Zur Probenahme und Messung haben Verff. geeignete Geräte entwickelt (Zeichnungen im Original). Die besten Ergebnisse werden erzielt, wenn die heiße Lötstelle sich auf einer Temperatur von 200° C befindet. Die Fehlerbreite beträgt nicht mehr als 0,01% C. Übereinstimmung mit chemischen Methoden wird ebenfalls innerhalb von 0,01% C gefunden. Die Analysendauer beträgt nur 2—3 min.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 41—43 (1958) [Russisch]. Schwermetallinst. Magnitogorsk (UdSSR). H. Wunderlich

Auf Grund einer Gemeinschaftsuntersuchung des Chemikerausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute zur *Sauerstoffbestimmung in Stahl* berichtet E. Stengel[1], daß das Gotta-Verfahren[2] auf unlegierte Stähle nutzbringend angewendet werden und bei sorgfältiger Arbeitsweise zu brauchbaren Ergebnissen führen kann. Infolge der besonderen Eigenart des Verfahrens ist die Streuung größer als beim Vakuumschmelzverfahren; es muß immer damit gerechnet werden, daß gelegentlich Fehlanalysen vorkommen. Bei höheren Gehalten werden wegen unvollständiger Reduktion der Oxyde Minderbefunde festgestellt. Weitere Einzelheiten können dem mit 3 Zahlentafeln versehenen Original entnommen werden.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **29**, 351—352 (1958). — [2] Gotta, A.: Arch. Eisenhüttenwes. **17**, 53 (1943/44); vgl. diese Z. **129**, 428 (1949). H. Garschagen

Zur potentiometrischen Simultanbestimmung von Molybdän und Wolfram im Stahl schlägt R. Suárez-Acosta[1] ein Verfahren vor, das auf der Reduktion mit metallischem Zink und Chrom(II)-salz und der Rückoxydation mit Dichromatlösung beruht. — *Ausführung.* Man löst die Stahlprobe mit einer Mischung von 50 ml Schwefelsäure (1:4) und 20 ml sirupöser Phosphorsäure und fügt zur Auflösung der Carbide 2 ml Salpetersäure (1:4) zu. Nach dem Verdünnen mit 10 ml Wasser und Filtrieren versetzt man die Lösung mit reinstem Zink und konz. Salzsäure, filtriert nach beendeter Wasserstoffentwicklung, wäscht nach, vereinigt die Filtrate und stellt auf eine Säurekonzentration von 5 Teilen konz. Salzsäure auf 1 Teil Stahllösung ein. Nun führt man die Elektroden in die Lösung ein, verdrängt die Luft mit Stickstoff und arbeitet weiterhin im Stickstoffstrom. Man gibt 0,1 n Chrom(II)-sulfatlösung (hergestellt nach J. J. Lingane und R. L. Pecsok[2]) zu, bis die Lösung (bei einem Potential von — 400 mV) vollständig reduziert ist. Nun fügt man langsam 0,04 n Kaliumdichromatlösung zu. Der 1. Potentialsprung entspricht der Oxydation des überschüssigen Chrom(II)-salzes, der 2. Sprung bei + 100 mV der Oxydation von Mo^{V} zu Mo^{VI}, der 3. Potentialsprung bei 500 mV der Oxydation des Wolframs. Der Wirkungswert der Dichromatlösung wird unter den gleichen Bedingungen gegen einen Stahl von bekanntem Gehalt an Mo und W eingestellt. Bei hohen Wolframmengen titriert man in einen aliquoten Teil der Stahllösung. Auf die Einhaltung des Säuregehaltes ist stets zu achten.

[1] An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **54**, 285—290 (1958). Inst. Hierro, Acero (Spanien). — [2] Analyt. Chemistry **20**, 425 (1948). Irmgard Pfitzer

Zur colorimetrischen Bestimmung des Eisencarbidgehaltes in Stählen eignet sich nach N. M. Popova und L. V. Zaslavskaja[1] die Rotfärbung, die beim Erwärmen des dispersen Eisencarbidrückstandes mit einer alkalischen Natriumpikratlösung zu beobachten ist. Die Abtrennung des Carbidrückstandes erfolgt durch anodische Lösung der Stahlprobe in einer citronensäurehaltigen Kaliumchloridlösung bei einer Stromdichte von 0,02 A/cm². Der Niederschlag wird mit kaltem ausgekochtem Wasser und anschließend mit Alkohol gewaschen, schnell durch einen Gooch-Tiegel filtriert und anschließend im Exsiccator über Phosphorpentoxyd 20 Std getrocknet. Ein Teil des getrockneten Niederschlages (entsprechend etwa 2—20 mg Eisen) wird in einen 100 ml-Kolben eingewogen, mit 5 Tr. 20%iger Natronlauge angefeuchtet und mit 25 ml 0,1%iger Pikrinsäurelösung versetzt. Man kocht 30 min am Rückfluß und filtriert nach dem Erkalten ab. Die farbige Lösung wird photometriert, und an Hand einer Eichkurve wird der Carbidgehalt ermittelt. Zusätzlich wird der Eisengehalt des Rückstandes bestimmt. Den Anteil des als Carbid gebundenen Eisens im Rückstand berechnet man nach der Formel $\%\,Fe_{geb} = (A/B) \cdot 100$ (A = Eisen als Carbid gebunden und photometrisch bestimmt, B = Eisengehalt des Rückstandes nach der Pikratbildung). Bestimmungen des Eisengehaltes der gefärbten Pikratlösungen ergeben maximal 2% des Gesamteisengehaltes des Carbidrückstandes. Verff. schließen hieraus, daß es sich um eine katalytische Reaktion handelt, die dementsprechend stark von der Aktivität des Carbidniederschlages und damit von dessen Vorbehandlung abhängig ist. Verff. empfehlen deshalb, den Dispersionsgrad des Carbidniederschlages bei der Aufstellung der Eichkurve zu berücksichtigen und den Rückstand des anodischen Lösevorganges nicht zu trocknen, sondern sofort nach dem gründlichen Auswaschen zur Bestimmung einzusetzen.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 26—29 (1958) [Russisch]. H. Wunderlich

Zur spektrochemischen Bestimmung von Silicium in Sphärogüssen benutzt G. Limmer[1] die Siliciumlinie bei 2124,1 Å. Diese Linie wird unmittelbar lichtelektrisch mit Multipliern gegen die Eisenlinie bei 3067,24 Å gemessen. Das kurzwellige UV bringt bei Prismenspektrographen den Vorteil der wesentlich größeren Dispersion; dadurch ergeben sich besonders für Elemente mit linienreichen Spektren wie z. B. Eisen experimentelle Erleichterungen. Als Anregung dient der Feussner-Funke mit 1/10 der Selbstinduktion und 10000 cm Kapazität. Der Abstand der Silberelektrode von der ebenen, abgeschliffenen Sphärogußprobe beträgt 2,5 mm, die Spaltbreite 0,018 mm, die Vorfunkzeit 20 sec. Die Eichkurve verläuft von 1,4—3% Silicium im Sphäroguß linear. Ebenso wird es nach Ansicht des Verf. möglich sein, mit derselben Linie Silicium im Gußstahl spektrochemisch zu bestimmen.

[1] Spectrochim. Acta [London] **11**, 94—96 (1957). H. Specker

Zur Bestimmung von Stickstoff und Kohlenstoff in Ferrolegierungen läßt sich nach M. Tsuchiya[1], die in einer früheren Arbeit[2] beschriebene Apparatur heranziehen, wenn man geeignete Verbrennungsbedingungen anwendet. Ferrosilicium wird im Sauerstoffatom bei Gegenwart von Bleioxyd als Flußmittel verbrannt, während leicht verbrennbare Proben wie Stahl oder Titan wie in der früheren Arbeit[2] nur mit Bleioxyd behandelt werden können. Eine zuverlässige Stickstoff- und Kohlenstoffbestimmung ist auch in dem schwerverbrennbaren Ferrochrom möglich, wenn das auf weniger als 100 mesh zerkleinerte Material mit Mennige-Borsäureanhydrid als Flußmittel versetzt wird.

[1] Jap. Analyst **7**, 17—21 (1957) [Japanisch]. (nach engl. Zus.fass. ref.). Inst. Techno-Anal. Chem. Fac. Engng. Univ. Tokyo (Japan). — [2] Jap. Analyst **7**, 12 (1957); vgl, diese Z. **165**, 381 (1959). H. Garschagen

Zur spektrophotometrischen Bestimmung kleiner Mengen Schwefel, z. B. *in Eisen, anderen Metallen, Legierungen und Erzen,* lösen H. KITAGAWA und N. SHIBATA[1] die Probe in einer Mischung aus Salpetersäure und Kaliumchlorat, dampfen ein, nehmen mit Salzsäure auf und bringen wieder zur Trockne. Das gebildete Sulfat wird mit Zinn-Phosphorsäure reduziert und der entweichende Schwefelwasserstoff in Cadmiumsulfatlösung absorbiert. Durch Reaktion des Sulfids mit p-Aminodimethylanilin entsteht Methylenblau, welches mit Nitrobenzol extrahiert werden kann. Die Konzentration an Methylenblau, die dem Schwefel proportional ist, wird bei 670 mμ colorimetrisch gemessen. Die Färbung gehorcht dem Beerschen Gesetz und ist mehrere Tage beständig.

[1] Jap. Analyst 7, 181—184 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Hitachi Centr. Res. Lab., Kokobunjimachi, Tokio (Japan). G. DENK

Zur photometrischen Bestimmung kleiner Kupfergehalte in metallischem Nickel oder Kobalt empfehlen S. E. KREJMER und L. P. BUTYLKIN[1] die Anwendung von *Bleidiäthyldithiocarbaminat* als spezifischem Kupferreagens. — *Ausführung. Reagens.* Man versetzt die wäßrige Lösung von 0,1 g Bleiacetat mit 5 ml 10%iger KNO_3-Lösung, 5 ml 1 n KCN-Lösung (zur Maskierung von Cu- und Fe-Spuren) und der wäßrigen Lösung von 0,1 g Natriumdiäthyldithiocarbaminat. Der ausgefallene weiße Niederschlag wird in 250 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die wäßrige Schicht wird entfernt, die Chloroformschicht wird durch ein trockenes Filter filtriert und mit Chloroform auf 500 ml aufgefüllt. — *Bestimmung von Kupfer in Kathodennickel.* Man löst 2,5 g Probe in Salpetersäure (2:3) und bringt die auf ein kleines Volumen eingedampfte Lösung in einen 200 ml-Meßkolben. Für die Colorimetrie werden 10 ml dieser Lösung in einem Scheidetrichter mit 5 ml Reagens 1—2 min geschüttelt. Die $CHCl_3$-Schicht wird in einen trockenen 25 ml-Meßkolben übergeführt, die wäßrige Schicht wird nochmals und wenn nötig, noch ein drittes Mal mit 5 ml Reagens 1 min geschüttelt. Die vereinigten organischen Schichten werden mit Chloroform auf 25 ml aufgefüllt. Für die Herstellung einer Blindprobe werden 10 ml Reagens mit Chloroform auf 25 ml aufgefüllt. Die Messung erfolgt im Photocolorimeter mit blauem Lichtfilter mit 1 cm-Küvetten. Die Eichkurve ist eine Gerade. Die Kupferfärbungen bleiben über 2 Monate in ihrer Intensität unverändert. — *Für die Kupferbestimmung in metallischem Kobalt* wird die salpetersaure Lösung der Probe bis zur möglichst weitgehenden Entfernung der Säure eingedampft und dann mit einigen Tropfen Ammoniak auf p_H 3—4 gebracht. Bei Gegenwart von viel Eisen in der zu untersuchenden Lösung neutralisiert man mit NH_3 bis zum Auftreten einer bleibenden Trübung, die durch Zugabe einiger Tropfen Säure beseitigt wird. Weiter verfährt man wie oben angegeben. — Die Analysenergebnisse stimmen mit den nach bekannten Methoden erhaltenen Werten sehr gut überein.

[1] Zavodskaja Laborat. 24, 131—133 (1958) [Russisch]. Kombinat „Severonikel". E. FÖRSTER

Zur Bestimmung von Schwefeleinschlüssen in galvanischen Nickel- und Kupferüberzügen empfiehlt A. A. SUTJAGINA[1] eine *radiochemische Methode.* Es handelt sich um galvanische Überzüge von Nickel oder Kupfer, die sich aus einem thioharnstoffhaltigen Bad abscheiden. Dem Bad wird zuvor als Indicator Thioharnstoff zugesetzt, der radioaktiven Schwefel (^{35}S) enthält. Um Selbstauslöschung der Strahlen zu vermeiden, wird die Bestimmung des eingeschlossenen Thioharnstoffs an dünnen Überzügen (etwa 0,5 μ) durchgeführt. Die erzielten Ergebnisse zeigen

bei bedeutend geringerem Arbeitsaufwand eine befriedigende Übereinstimmung mit den nach chemischen Methoden erhaltenen Werten.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 43—44 (1958) [Russisch]. Phys.-chem. Inst. Akad. Wiss. (UdSSR). H. WUNDERLICH

Die spektrochemische Selenbestimmung in Kieserzen behandeln E. SCHROLL und W. ROCKENBAUER[1]. Nach der Methode von A. GATTERER und V. FRODL[2] und E. SALPETER[3] werden 0,1 g Probensubstanz in einem Quarzschiffchen in ein Entladungsrohr aus Quarzglas gebracht und hier bei einem Druck von etwa 10^{-3} mm Hg in einer elektrodenlosen Ringentladung verdampft und angeregt. Als Hochfrequenzgenerator dient ein Therapiegerät „Ultratherm" der Fa. Siemens-Reiniger mit einer maximalen Leistung von 300 Watt und einer Wellenlänge von 6 m. Das Entladungsrohr von 210 mm Länge und 25 mm ⌀ befindet sich in einer Spirale aus Silberrohr, welche über eine Lecher-Leitung aus Kupferstäben, deren Länge gerade $\lambda/4$ des Senders entspricht, an den Generator angeschlossen ist. Mit dieser Anordnung läßt sich bei 10^{-3} mm Druck der Tripelpunkt des Kupfers bei voller Röhrenleistung gerade noch erreichen. Um einen genügenden Dampfdruck der anzuregenden Elemente zu bekommen, ist es nötig, den Sublimations- bzw. Zersetzungspunkt einer Substanz thermisch zu erreichen. Bei der methodischen Untersuchung der qualitativen und quantitativen Bestimmung von *Selen in sulfidischen Erzen* finden Verff., daß man besser die *Schwefelkieserze* vor der Aufnahme im Quarzschiffchen mit rauchender Salpetersäure in das leichter anregbare Eisensulfat überführt. Für den Nachweis dienen die Se-Linien 2039,85 Å, 2062,79 Å und 2074,80 Å. Zur quantitativen Auswertung wird S als Bezugselement benutzt und das Analysenlinienpaar S 2169/Se 2164 verwendet. Bei einer Einwaage von 0,1 g Erz kann man noch 0,001% Se nachweisen. Als höchster Selengehalt ist in einem *Pyrit* von Myrthengraben/Semmering 0,01% Se und in *Kupferkies* Predoi in Südtirol 0,03% Se gefunden. Nach der gleichen Methode können auch Selen in *Bleiglanz, Zinkblende, Zinnober, Fahlerz* und *Bleispießglanz* und Spuren anderer leichtflüchtiger Elemente wie *Te, Tl, As, Sb, Bi, Zn, Cd, Sn* oder *P* spektral-analytisch erfaßt werden.

[1] Spectrochim. Acta **11**, 338—341 (1957). Bundesversuchsanst. Arsenal u. Mineralog. Inst., Univ. Wien. — [2] Ric. spettroscop. Spec. vatic. **1946**, 1/7. — [3] Ric. spettroscop. Spec. vatic. **1952**, 2/1. J. VAN CALKER

Ein spektrographisches Verfahren für die Bestimmung seltener Elemente in Silicaten behandeln C. O. HARVEY und K. L. H. MURRAY[1] in einer Arbeit, die sich im wesentlichen mit der Analyse von Mineralien befaßt. Von dem pulverisierten Analysenmaterial wird 1 Teil mit 3 Teilen gereinigtem, erhitztem Calciumsulfat und 4 Teilen Kohlepulver vermengt. Das Calciumsulfat dient als spektrochemischer Puffer und liefert gleichzeitig das Bezugselement. Das Pulver wird in die Bohrung einer Spektralkohle eingepreßt und im Gleichstrombogen angeregt. Die Probenelektrode ist Anode. Der Bogen wird mit 3—4 A gezündet, und nach 30 sec wird der Strom für 15 sec auf 6—7 A und anschließend auf 10,5 A gesteigert. Nach etwa 4—$4^1/_2$ min ändert der Bogen plötzlich seinen Charakter, und der Strom fällt auf etwa 2 A ab. 10 sec später wird der Lichtbogen abgeschaltet. Zur Aufnahme dient ein großer Littrow-Spektrograph von Hilger. Der Bogen wird auf eine 4 cm breite horizontale Maske vor der Kollimatorlinse so abgebildet, daß nur Licht aus den mittleren $^2/_3$ des Bogens hindurchgeht. Mit Hilfe eines 6stufigen rotierenden Sektors mit einem Stufenverhältnis von 1:2 werden abgestufte Spektren erzeugt. Die Verff. geben in Tabellenform eine Übersicht über die von ihnen verwendeten Analysenlinien, die Nachweisgrenzen und Kommentare über Besonderheiten des

Nachweises, Koinzidenzen mit anderen Linien und andere wichtige Hinweise. In weiteren Tabellen werden Analysenergebnisse mitgeteilt.

[1] Analyst **83**, 136—143 (1958). Geolog. Survey a. Mus. und Dptm. Gov. Chem., London (England). J. VAN CALKER

Auf die spektralanalytische Spurenanalyse natürlicher und synthetischer Titanmineralien geht O. THIEME[1] in einer Arbeit ein, die sich im wesentlichen mit der Bedeutung geringster Verunreinigungen für das elektrische Leitvermögen von natürlichem und künstlichem Rutil befaßt. Für dieses Problem spielt die Wertigkeit der in das Wirtsgitter eingebauten Fremdionen eine wesentliche Rolle. Für den isolierenden Rutil und die Erdalkalititanate bestehen folgende Umwandlungsmöglichkeiten in Halbleiter: 1. Reduktion durch hohe Temperatur und reduzierende Atmosphäre; 2. Einbau von Fremdionen mit einer Ladung größer als 4; 3. Einbau von Zwischengitteratomen wie H^+, Be^{2+}, B^{3+}. Es ist also einleuchtend, daß der Bestimmung von Verunreinigungen besondere Bedeutung zukommt. Wegen erheblicher Schwierigkeiten, die bei der chemischen Analyse auftreten, ist die *Spektralanalyse* besonders geeignet. Verf. verwendet hierfür die Anregung im Gleichstromlichtbogen bei einer Netzspannung von 110 V, Bogenstrom 3—4 A für leichtflüchtige und 10—12 A für schwerflüchtige Elemente. Obere Elektrode ist ein konisch zugespitzter Graphitstift von 5 mm ⌀. Die untere, als Anode geschaltete Elektrode besteht gleichfalls aus einem Graphitstab, und zwar für leichtflüchtige Elemente von 8 mm ⌀ mit einer Bohrung von 5 mm ⌀ und 6 mm Tiefe und für schwerflüchtige Elemente von 5 mm ⌀ mit einer Bohrung von 3,5 mm ⌀ und 4 mm Tiefe. Die letztgenannten Elektroden sind außerdem 6 mm unterhalb des oberen Randes in einer Länge von etwa 5 mm auf einen Durchmesser von etwa 4 mm abgedreht. Das feinpulverisierte Probenmaterial wird in die Bohrung der unteren Elektrode eingebracht. In umfangreichen Tabellen teilt der Verf. seine Analysenergebnisse für natürliche Ilmenite und Rutile sowie synthetische Rutile mit. Die natürlichen Rutile sind hinsichtlich ihrer Fremdatomkonzentration wesentlich einheitlicher beschaffen. Für die synthetischen Rutile ist der chemische Aufbereitungsprozeß entscheidend. Es folgen noch Angaben über die Präparate verschiedener Firmen.

[1] Wiss. Z. Univ. Halle, mat.-nat. Reihe **7**, 125—136 (1958). Univ. Halle. J. VAN CALKER

Blei in Monazitsand bestimmen R. A. POWELL und C. A. KINSER[1] mit Dithizon. Da Pb hierbei aus alkalischer Lösung extrahiert wird, können erhebliche Verluste durch Mitreißen entstehen, wenn Phosphate von Thorium und Seltenen Erden ausfallen. Dies verhindert man dadurch, daß man die Einwaage klein hält, die Citratkonzentration erhöht und das Blei unmittelbar nach dem Vermischen der Reagentien als Dithizonat ausschüttelt. In Lösung bringt man den Monazitsand am besten durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Aufnehmen in Salpetersäure; bleiben Silicate zurück, so zersetzt man sie mit Flußsäure. — *Arbeitsweise.* Eine etwa 150 μg Pb enthaltende Einwaage (meist 50 mg) erhitzt man mit 3 ml konz. Schwefelsäure 1 Std auf 150—200° C, gibt 30 ml verd. Salpetersäure (1:2) hinzu, kocht, um Stickoxyde zu vertreiben, versetzt mit 20 ml heißem Wasser, erhitzt noch 15 min auf dem Dampfbad und verdünnt mit Wasser auf 100 ml. Bleibt ein nennenswerter Rückstand, so filtriert man ihn vorher ab, wäscht mit heißer verd. Salpetersäure (1:99), befeuchtet das Filter mit Schwefelsäure, verascht es bei 500° C, raucht einmal mit Flußsäure und Salpetersäure, danach mehrmals mit Salpetersäure allein ab, nimmt in wenig verd. Salpetersäure (1:9) auf, vereinigt mit der Hauptlösung und verdünnt dann auf 100 ml.

Zu 10 ml hiervon gibt man 5 ml 6%ige schweflige Säure ($Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$), 5 ml Natriumcitratlösung (500 g krist. Salz im Liter, mit Ammoniak auf p_H 9,2 gebracht), einige Tropfen m-Kresolpurpurlösung (100 mg in 5,2 ml 0,05 n Natronlauge auf 100 ml verdünnt), Ammoniak bis zum Umschlag nach Purpur, noch 4,5 ml darüber hinaus und schließlich 2,5 ml 10%ige Kaliumcyanidlösung. Der p_H-Wert soll dann nahe bei 9,2 liegen. Man schüttelt 2mal mit je 10 ml Dithizonlösung in Chloroform (18 mg/l) und 1mal mit 10 ml reinem Chloroform aus, entzieht den vereinigten organischen Schichten das Blei mit 25 ml verd. Salpetersäure (1:99) oder, falls störende Wismutmengen zugegen sind, mit einer Pufferlösung vom p_H-Wert 3,4 und wäscht den wäßrigen Auszug mit 25 ml Chloroform, welches man hiernach verwirft. Die wäßrige Schicht bringt man mit 5 ml ammoniakalischer Kaliumcyanidlösung (75 ml 15 n Ammoniak + 325 ml Wasser + 100 ml 10%ige KCN-Lösung) auf einen p_H-Wert von 9,2, extrahiert das Blei mit 15 ml schwächerer Dithizonlösung (8 mg/l) und mißt die Absorption bei 520 mμ gegen Wasser. Mit denselben Reagentien und 5—20 μg Pb (aus analysenreinem Bleinitrat) bereitet man eine Eichkurve. — Muß man bei besonders bleiarmem Monazit die Einwaage erhöhen, so daß der zur Bleiextraktion verwendete aliquote Teil der Analysenlösung mehr als 20 mg Monazit enthält, dann kann man Phosphatfällungen dadurch vermeiden, daß man die Volumina aller wäßrigen Lösungen und Reagentien proportional vergrößert. — Nicht genügend bleiarme Reagentien reinigt man auf bekannte Weise, z. B. Säuren und Ammoniak durch Destillation, Salzlösungen durch Ausschütteln mit Dithizonlösung. Dithizon löst man in Chloroform, extrahiert es daraus mit starkem Ammoniak, säuert mit Salzsäure an, nimmt wieder in Chloroform auf und läßt dieses verdunsten.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1139—1141 (1958). U.S. Geological Survey, Washington, D.C. (USA). F. Neumann

Zur gleichzeitigen Bestimmung des Wasser- und Gesamtcarbonatgehaltes in Phosphoriten (die auch F, Cl und S enthalten können) mischt man nach A. Jęczalik[1] 0,5 g Probe mit ungefähr 3,5 g Natriumwolframat (getrocknet und unter Zugabe von 0,02 g SiO_2 geglüht) und 0,2 g feingepulvertem Quarz und bringt das Gemisch in ein Rohr aus Jenaer Glas von 10 mm ⌀ und 26 cm Länge, das in der Mitte zu einer Kugel aufgeblasen ist. Man schützt die Kugel durch ein gut anliegendes Platinblech und erhitzt sie unter Durchleiten von H_2O- und CO_2-freier Luft (oder reinem Sauerstoff) mit einem Brenner auf etwa 700° C. Der an die Kugel anschließende Teil des Glasrohres ist mit MgO-Pulver zur Absorption von Fluor, Fluorverbindungen, SO_2 und SO_3 gefüllt. Die MgO-Schicht wird ebenfalls mit einem Brenner erhitzt. Die Gase passieren dann die Absorptionsapparate für Wasser und Kohlendioxyd (Chlorcalciumrohr und Kaliapparate), deren Gewichtszunahme bestimmt wird. Eine Einzelanalyse dauert 70 min, in der Serie kommt man mit 40 min für eine Analyse aus.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **1**, Nr. 1, 35—52 (1956) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Geolog. Inst. Warschau (Polen). A. Kurtenacker

Die Bestimmung von Kupfer und Zink in Natriumchlorid beschreiben K. Sugihara und T. Saito[1]. Die Metalle werden nach Extraktion mit Dithizon polarographisch bestimmt. — *Ausführung.* 200 ml der zu prüfenden 30%igen Na-Chloridlösung mit etwa 15—40 μg Cu und 9,8—22,8 μg Zn, werden mit einer Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff bei p_H 9 extrahiert. Der Dithizonauszug wird mit Salzsäure extrahiert. Die HCl-Phase wird zur Trockne gedampft und das Kupfer mit Weinsäure-Ammoniumacetat und Zink mit Kaliumrhodanid-Ammoniumacetat

als Leitelektrolyten polarographiert. Kupfer wird zu 98 ± 4%, Zink zu 101 ± 5% extrahiert. Beleganalysen zeigen die Brauchbarkeit des Verfahrens.

[1] Jap. Analyst **7**, 139—142 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Osaka Ind. Res. Inst. (Japan). H. ZIMMER

Eine Lösungsmethode für die spektrochemische Bestimmung von Kupfer, Kobalt und Eisen in Kupfer- und Kobaltkonzentraten behandelten G. L. MASON und Z. DE BEER[1]. Da aus den pulverisierten Proben zunächst Silicat und Schwefel entfernt werden sollte, mußten diese gelöst werden. Zur vollständigen Zersetzung wurden 0,5 g Substanz in Brom und Salpetersäure, Salz-, Fluß- und Perchlorsäure gelöst, eingedampft, wieder in Salzsäure gelöst und auf das gewünschte Volumen mit Wasser verdünnt. 5 ml dieser Analysenlösung wurden zu 1 ml einer Nickel-Standardlösung hinzugefügt, die 0,05 g Ni je Milliliter enthielt. Für die Spektralaufnahmen wurde das Verfahren von C. FELDMAN[2] mit poröser Napfelektrode verwendet. Der Elektrodenabstand betrug 3 mm. Zur Anregung diente ein kondensierter Hochspannungsfunken von 15 kV, 0,005 μF (Selbstinduktion nicht angegeben). Als Bezugslinie wurde durchweg Ni II 2356,41 Å verwendet. Analysenlinien waren Cu II 2369,88 Å, Co II 2353,42 Å und Fe II 2359,10 Å. Die Auswertung erfolgte in üblicher Weise an Hand einer Haupteichkurve, die mit synthetisierten Standardproben aufgenommen worden war.

[1] Analyst **83**, 129—135 (1958). Rhoanglo Mine Services Ltd., Kitwe (Nord-Rhodesien). — [2] Analyt. Chemistry **21**, 1041 (1949); vgl. diese Z. **132**, 357 (1951). J. VAN CALKER

Die quantitative Röntgendiffraktionsanalyse von Böhmit-Hydrargillitgemischen beschreibt GY. MENCZEL[1]. Nach Behandlung der theoretischen Grundlagen der Methode und Beschreibung einer einfachen Apparatur wird die Durchführung der quantitativen photographischen Analyse an Hand von künstlichen Böhmit-Hydrargillitgemischen erläutert.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **64**, 143—148 (1958) [Ungarisch] (Mit dtsch. Zus.fass.) Physik. Inst. d. Univ., Budapest (Ungarn). J. PLANK

Eine rasche und genaue Bestimmung des Fluorgehaltes von Aluminiumfluorid läßt sich nach L. V. HAFF, C. P. BUTLER und J. D. BISSO[1] durch Erhitzen im Wasserdampfstrom durchführen. Die im Kondensat befindliche Flußsäure wird mit Natronlauge titriert. Etwa 99,3% des Fluors werden dabei gefunden; Sulfat stört praktisch nicht. Das Verfahren ist rascher und liefert bessere Werte als die Bestimmung durch Destillation oder als Kaliumfluorosilicat, jedoch können andere Fluoride nicht so analysiert werden. — *Ausführung.* Über 0,25 g der Probe leitet man in einem Ofen, der eine Temperatur von 1125° C hat, so viel Wasserdampf, daß je Minute 3—3,5 ml Kondensat erhalten werden. Der Dampf wird vorher durch ein auf rund 1000° C erhitztes Quarzrohr geleitet. Nach 15 min, wenn etwa 50 ml kondensiert sind, titriert man mit 0,2 n Natronlauge gegen Phenolphthalein als Indicator.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 984—989 (1958). Allied Chem. & Dye Corp., Morristown, N. J. und Port Chicago, Calif. (USA). G. DENK

Zur Bestimmung des Fluorgehaltes in Uran(IV)-fluorid und anderen Uranverbindungen benutzt K. F. SPOREK[1] ein Ionenaustauschverfahren. Die Lösung der Uranverbindung in einer Mischung aus Natriumhydroxyd und Wasserstoffperoxyd wird über einen Kationenaustauscher in H-Form gegeben, und die freigemachte Flußsäure wird im Durchlauf titriert. Die mit einer Genauigkeit von

$\pm$ 0,13% durchführbare Bestimmung erfordert nur 15—20 min Zeit. Der Verf. arbeitet in Glassäulen mit einer Austauscherschicht von 120×25 mm, besser wären aber Kunststoffgeräte. Als Austauscher wird Amberlite IR-120 (16—50 mesh) verwendet. Nach dem Auflösen der Probe (0,4—0,7 g) in 5 ml 25%iger Natronlauge und 10 ml 30%iger Wasserstoffperoxydlösung (notfalls unter Erwärmen unter Rückfluß) ist die Arbeitsweise die übliche. Die Flußsäure im Durchlauf wird mit 0,2 n Natronlauge gegen Methylrot titriert. Es empfiehlt sich, den Blindwert der Säule mit einer eingestellten Natriumfluoridlösung zu ermitteln und bei der Berechnung zu berücksichtigen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1030—1032 (1958). Eldorado Mining Refining, Ltd., Ottawa (Canada). R. Klement

Zur halbquantitativen Bestimmung von Calcium als Verunreinigung in Kaliumdichromat bestimmen F. Burriel-Martí, J. Ramírez-Muñoz und M. L. Rexach-M. de Lizarduy[1] zunächst den scheinbaren Ca-Wert durch Oxalatfällung. Dazu werden 5 ml der zu untersuchenden Lösung mit 5 Tropfen Eisessig und 5 Tr. gesätt. Ammoniumoxalatlösung in der Kälte versetzt. Nach 10 min beobachtet man die Trübung. An Hand von Verdünnungskurven und Empfindlichkeitsdiagrammen[2], die für Ca in demselben System aufgestellt werden, kann der wahre Ca-Gehalt ermittelt werden. Das Verfahren eignet sich für Ca-Gehalte von 0,01—0,05%.

[1] Inform. Quím. analít. **12**, 61—67 (1958). Univ. und C. S. I. C., Madrid (Spanien). — [2] Burriel-Martí, F., J. Ramírez-Muñoz u. R. Escobar-Godoy: Inform. Quím. analít. **8**, 42 (1954); **9**, 39 (1955); An. Real Soc. espan. Física Quím. Ser. B, **50**, 365 (1954); **52**, 417 (1956); vgl. diese Z. **144**, 117 (1955); **149**, 133 (1956).
Irmgard Pfitzer

Zur Bestimmung von Graphit in Katalysatoren, die Magnetit enthalten, verwenden W. A. Frad und P. G. Herold[1] eine Röntgenstrahlenbeugungsmethode. Die Verff. mischen dem Untersuchungsgemisch (1 g) jeweils 0,67 g Fluorit zu und bestimmen in einem Röntgenspektrometer (Philips Norelco) das Intensitätsverhältnis der stärksten Graphitlinie bei 3,38 Å zur daneben liegenden Fluoritlinie bei 3,16 Å unter Verwendung gefilterter Eisenstrahlung. Im Original sind zwei Eichkurven angegeben für die Bereiche 0,1—10% und 10—100% Graphit im Untersuchungsgemisch. Bei 100% Graphit ist die Graphitlinie etwa 8,8mal intensiver als die Fluoritlinie, bei 10% Graphit sind die beiden Intensitäten etwa gleich, bei 0,1% Graphit ist die Graphitlinie etwa 4mal schwächer als die Fluoritlinie. Die Eichkurve ist erst ab etwa 7% Graphit bis 100% Graphit linear. Wegen der plättchenförmigen Gestalt der Graphitkristalle muß die Präparierung zur Röntgenaufnahme nach der Methode von G. L. McCreery[2] vorgenommen werden.

[1] Nature (London) **180**, 1273—1275 (1957). School Mines Metallurgy, Rolla, Miss. u. Radio Co., Lancaster, Pa. (USA). — [2] J. Amer. ceram. Soc. **32**, 141 (1949).
Klaus Brodersen

Zur Bestimmung des Wassergehaltes oxydischer Katalysatoren leiten J. K. Lee und S. W. Weller[1] bei 500° C Deuterium über die Substanz und ermitteln dann das Isotopenverhältnis. Das Verfahren hat den Vorteil, daß der Katalysator nicht sintert und daß andere flüchtige Bestandteile nicht stören. Die Werte stimmen gut mit den durch Glühen bei 1200° C erhaltenen überein. — *Ausführung.* Über 5—10 g der bei 500° C über Nacht im Vakuum getrockneten Probe leitet man bei 300—500° C 16 Std einen Strom von 99,5%igem Deuterium, welches durch SiO_2—Al_2O_3 und eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle geleitet und so getrocknet

worden ist. Dann untersucht man eine Gasprobe massenspektrometrisch und berechnet aus der Isotopenzusammensetzung den Wassergehalt.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1057—1058 (1958). Houdry Process Corp., Linwood (USA). G. Denk

Zur Mikrobestimmung von Chrom in konzentrierten Alkalisalzlösungen beschreiben C. K. Mann und J. C. White[1] ein Verfahren, bei dem das Chrom in der 6 wertigen Stufe aus salz- oder schwefelsaurer Lösung mit Trioctylphosphinoxyd in Benzol extrahiert und anschließend als Diphenylcarbazid photometrisch bestimmt wird. — *Arbeitsweise.* Ein aliquoter Teil (nicht mehr als 80 ml) der schwefelsauren Probelösung mit etwa 3—10 μg Chrom wird in einem 150 ml-Becher mit 3 ml konz. Schwefelsäure und etwa 100 mg Silber(II)-oxyd (zur Oxydation des Chroms) versetzt. Man mischt gut durch, erhitzt zum Sieden, kocht kräftig 5 min, kühlt auf Raumtemperatur ab, verdünnt (falls erforderlich) mit Wasser auf 50 ml, spült in einen 125 ml-Scheidetrichter und versetzt mit 5 m Schwefelsäure, bis die Lösung 1 m schwefelsauer ist. Ohne weitere Unterbrechung gibt man nun 5 ml einer 0,2 m benzolischen Lösung von *Tri-n-octylphosphinoxyd* zu (7,72 g in 100 ml Benzol; die Lösung wird lichtgeschützt aufbewahrt), schüttelt zur Extraktion des Chroms kräftig 2 min, überführt die organische Phase in ein Reagensglas, das mit Silicagel beschickt ist (es darf auf keinen Fall Blaugel verwendet werden), versetzt einen aliquoten Teil (3 ml) des nun wasserfreien Extraktes in einem 10 ml-Meßkolben mit 2 ml 0,25%iger Diphenylcarbazidlösung (125 mg des Reagenses werden unmittelbar vor Gebrauch in 50 ml absolutem Äthylalkohol gelöst), füllt mit wasserfreiem Äthanol zur Marke auf und mißt die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösung innerhalb 1 Std bei 550 mμ unter Verwendung von 1 cm-Küvetten. Ein Blindversuch wird entsprechend durchgeführt. An Hand einer Eichkurve wird ausgewertet. Im angegebenen Konzentrationsbereich folgt die Kurve dem Beerschen Gesetz. Beleganalysen zeigen befriedigende Übereinstimmung mit den erwarteten Werten. — Die Methode eignet sich zur Bestimmung von Spuren Chrom in Lösungen von *Natrium-Kaliumlegierungen.*

[1] Analyt. Chemistry **30**, 989—992 (1958). Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA). K. Machner

Die Abtrennung von Zink aus Nickelsalzlösungen kann nach L. Bloch[1] durch Fällung mit Thioacetamid (TAA) aus ammoniakalischer Lösung erfolgen, wobei zuerst das Zink als Sulfidverbindung quantitativ niedergeschlagen wird, ehe sich auch Nickelsulfid abzuscheiden beginnt. — *Ausführung.* Man versetzt die Probelösung mit Ammoniumchlorid oder Ammoniumsulfat, alkalisiert mit Ammoniak, fügt einen Überschuß an TAA hinzu und erwärmt das Reaktionsgemisch, bis alles Zink ausgeflockt ist (die Fällung ist vollständig, sobald eine Farbveränderung nach Grau beobachtet werden kann). Anschließend wird sofort abgekühlt, der erhaltene Niederschlag abfiltriert und mit 2—3%iger Ammoniumsulfatlösung ausgewaschen. Im Filtrat kann das überschüssige Fällungsreagens nach Ansäuern mit konz. Salzsäure durch Zugabe von Wasserstoffperoxyd oder Kaliumchlorat zersetzt werden. — Zum *qualitativen Nachweis* von Zink in Nickel-Kupferlegierungen löst man die Probe in Salpetersäure, erhitzt zum Sieden (zur Entfernung der nitrosen Gase), neutralisiert mit Ammoniak (bei Gegenwart von Mangan wird die ammoniakalische Lösung mit Wasserstoffperoxyd aufgekocht) und filtriert. Das Filtrat wird mit Salzsäure auf $p_H \sim 0{,}9$ gebracht und unter Erwärmen mit 2%iger TAA-Lösung versetzt, bis alles Kupfer ausgefällt ist. Nach kurzem Aufkochen wird der Niederschlag abfiltriert. Im Filtrat wird zunächst der Schwefelwasserstoff verkocht. Die erhaltene Lösung wird dann mit Ammoniak alkalisiert, mit 5 ml 2%iger

TAA-Lösung versetzt und langsam erhitzt. Bei Gegenwart von Zink in der Probe ist ein weißer Niederschlag zu beobachten.

[1] Chem. Weekbl. **1958**, 384—386 [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lab. H. J. van der Rijn N.V., Naarden (Niederlande). K. Machner

Bodenuntersuchung. *Über Routineuntersuchungen von Trockensubstanz-, Wasser- und Luftvolumen in Bodenschollen natürlicher Struktur* durch Wägung in Leichtpetroleum berichtet P. J. Rennie[1]. Petroleum ist für solche Untersuchungen besonders geeignet, weil in ihm die Stabilität der natürlichen Struktur der Bodenschollen verschiedenster Herkunft bemerkenswert gut ist. — *Arbeitsweise.* Bodenschollen in natürlicher Lagerung mit einem Gewicht von 150—950 g (w_1) werden im Exsiccator in einem Gefäß mit Petroleum vorsichtig untergetaucht, und zwar möglichst sofort nach der Probenahme, damit kein Bodenwasser verloren geht. Dann wird der Luftdruck zur Entfernung der Luft aus den Poren der Bodenscholle im Exsiccator für 10 min auf 25 mm Hg und für weitere 10 min auf 6 mm Hg erniedrigt. Nach Aufhebung des Vakuums wird die Probe noch 18 Std unter dem Petroleum gehalten. Die Schollen werden dann wieder gewogen, und zwar zuerst in bzw. unter Petroleum (w_2) und dann nach 5 min Abtropfenlassen nochmals in Luft (w_3). Nach Entfernen des Wassers und des Petroleums durch 48—72 Std langes Trocknen bei 110° C werden die Bodenschollen ein letztes Mal gewogen (w_4). Sind Steine in der Probe, so werden diese nach Trocknung der Scholle abgesiebt, gewogen und von den Gewichten w_1, w_2, w_3, w_4 abgezogen. — Wenn p die Dichte des Petroleums ist, dann können aus den Daten der Wägungen folgende Werte berechnet werden: $w_1 - w_4$ = Gewicht des Wassers in der Scholle, $w_3 - w_1$ = Gewicht des Petroleums, welches quantitativ die Luft in den Poren der Scholle ersetzt hat, $(w_3 - w_1)/p$ = Volumen des Petroleums, welches quantitativ die Luft in den Poren der Scholle ersetzt hat oder Luftvolumen, $(w_1 - w_2)/p$ = Volumen der Festsubstanz einschließlich des Wassers, $(w_3 - w_2)/p$ = Volumen der Bodenscholle, $[(w_1 - w_2)/p - (w_1 - w_4)]\,100\,p/(w_3 - w_2)$ = Vol-% der Bodentrockensubstanz, $100\,p\,(w_1 - w_4/(w_3 - w_2)$ = Vol-% des Bodenwassers, $100\,(w_3 - w_1)/w_3 - w_2)$ = Vol-% des Luftgehaltes der Bodenscholle, $w_4\,p/(w_3 - w_2)$ = Scheinbares spezifisches Gewicht der Bodenscholle, $w_4/[(w_1 - w_2)/p - (w_1 - w_4)]$ = Wirkliches spezifisches Gewicht der Bodenscholle.

[1] Soil. Sci. **84**, 351—365 (1957). Imp. Forestry Inst. Oxford (England). W. Grütz

Mit der Bestimmung und dem Verhalten von Phosphorsäure in Kreideböden befaßt sich E. Radet[1]. Bei der Ermittlung der *assimilierbaren Phosphorsäure* werden 25 g der Bodenprobe mit 250 ml Natriumcitratlösung (35 g/l) 4 Std geschüttelt und nach einer 12stündigen Ruhepause noch einmal 8 Std geschüttelt. In 200 ml des Filtrats werden die organischen Substanzen durch Erhitzen mit 10 bis 20 ml 6%iger $KMnO_4$-Lösung und 1 ml 50%iger Natronlauge zerstört. Nach dem Einengen auf 75—100 ml werden die Manganoxyde mit Salpetersäure gelöst; die weitere Bestimmung wird dann nach der Methode von Lorenz durchgeführt. — Bei diesem Verfahren wird nicht die gesamte assimilierbare Phosphorsäure erhalten. Durch 2malige Extraktion ergibt sich im Durchschnitt das verhältnismäßig leicht lösliche, als sekundäres Calciumphosphat gebundene P_2O_5. Durch weitere Extraktionen kann das wenig lösliche, als tertiäres Calciumsalz vorhandene P_2O_5 erfaßt werden, während das als Apatit vorliegende völlig unlöslich ist. — Die Versuche zeigen, daß Kalk und Ton im Boden P_2O_5 zurückhalten. Zugesetzte Phosphate gehen im Laufe von 3 Jahren zum Teil über sekundäres und tertiäres Calciumphosphat in kristallinen, unlöslichen Apatit über.

[1] Ann. Inst. nat. Rech. agronom., Sér. A 8, 619—632 (1957). Stat. agronom., Châlons-sur-Marne (Frankreich). G. Denk